

N° D'ORDRE:

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(MENTION SCIENCES)

PAR

Zia ESMAIL-BÉGUI

Licencié ès sciences physiques
Diplômé d'études supérieures de sciences physiques

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES OXYDES FERRIQUES ARTIFICIELS ET NATURELS.

2^e THÈSE. — ÉLECTRON POSITIF.

Soutenues le 9 juillet 1937, devant la Commission d'Examen.

MM. R. de MALLEMANN, *Président.*

R. CHEVALLIER
M. LAPORTE } *Examineurs.*

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1937

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(MENTION SCIENCES)

PAR

Zia ESMAÏL-BÉGUI

Licencié ès sciences physiques
Diplômé d'études supérieures de sciences physiques

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES OXYDES FERRIQUES ARTIFICIELS ET NATURELS.

2^e THÈSE. — ÉLECTRON POSITIF.

Soutenues le 9 juillet 1937, devant la Commission d'Examen.

MM. R. de MALLEMANN, *Président.*

R. CHEVALLIER

M. LAPORTE

} *Examineurs.*

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1937

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN : M. CORNUBERT.

ASSESEUR : M. GAIN.

DOYEN HONORAIRE : M. LEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES : MM. FERÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

PROFESSEURS :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Électrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
BOURION	Chimie physique et Électrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT.	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
CHEVALLIER.	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DELSARTE	Analyse supérieure.
DUBREIL	Mathématiques appliquées.
JOLY	Géologie de Lorraine.
LAPORTE	Physique.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

MM. POIROT.	Physique.
LENOIR.	Botanique.
LERAY	Mathématiques.

SECRÉTAIRE : M. LAPOINTE.



A la mémoire de ma mère.

A mon père.

A ma famille.

A mes amis.

A notre Président de thèse,

Monsieur R. de MALLEMANN,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

A notre Maître,

Monsieur R. CHEVALLIER,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

A Monsieur M. LAPORTE,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

AVANT-PROPOS

Parvenu au terme de nos études, nous nous réjouissons de l'occasion qui nous est fournie en présentant cette thèse d'exprimer sincèrement les impressions ressenties au cours de ces cinq années d'études passées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

Les souvenirs que nous emportons de la France qui a bien voulu nous accueillir et des éminents professeurs qui nous ont instruit compteront parmi les meilleurs de notre vie.

Ce n'est pas sans amertume que nous quittons ce beau pays, plein de richesses intellectuelles et naturelles, et tous ces bons amis, Français qui nous ont toujours considéré comme des leurs.

Nos remerciements vont tout particulièrement à notre maître, M. le professeur Raymond Chevallier, qui nous a inspiré notre sujet de thèse et nous a permis de travailler dans son laboratoire.

Sa part dans ces recherches n'est pas seulement celle d'un conseiller expert, mais aussi celle d'un véritable collaborateur qui nous a souvent matériellement aidé et nous a toujours guidé, encouragé, éclairé surtout par ses interprétations pénétrantes des phénomènes complexes du domaine thermomagnétique. Son art d'enseigner si précis et l'exactitude de ses méthodes de travail resteront pour nous un modèle durant toute notre carrière.

Que notre maître veuille bien trouver ici notre hommage

de profonde reconnaissance et notre vive gratitude pour sa haute bienveillance.

Nous voulons exprimer tous nos remerciements et notre admiration à M. le professeur R. de Mallemann, dont les précieux enseignements si profonds nous ont permis de comprendre les théories de l'optique physique et de nous assimiler des problèmes qui, sans lui, auraient pu nous paraître obscurs.

Nous sommes fiers de l'honneur qu'il nous a fait de présider notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à M. le professeur M. Laporte à qui nous devons nos connaissances en thermodynamique et qui, par le choix qu'il a fait de notre second sujet de thèse, nous a donné le goût de la physique moderne et nous en a fait connaître les premiers éléments.

Nous sommes heureux qu'il ait bien voulu faire partie de notre Jury.

Nous exprimons notre gratitude à M. le professeur Travers, directeur de l'École Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, qui s'est intéressé à notre travail et a surveillé l'analyse de nos hématites dans ses laboratoires.

Nous tenons à remercier également M^{lle} Suzanne Mathieu, préparatrice au laboratoire de M. le professeur R. Chevallier, qui nous prêta son concours amical et particulièrement pour effectuer les mesures d'anisotropie magnétique de nos hématites et la détermination de coefficient d'aimantation de leur poudre.

Sa collaboration nous fut très précieuse et nous en conserverons toujours un souvenir reconnaissant.

Nous terminons ici en assurant tous nos amis et nos compatriotes dont l'amitié fut notre soutien moral, de notre cordiale sympathie.

INTRODUCTION

L'oxyde ferrique rhomboédrique $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$, dont la forme naturelle est l'hématite, présente à 20° des propriétés magnétiques extrêmement variables. Son coefficient d'aimantation χ , compris entre 20 et $150 \cdot 10^{-6}$ pour les formes artificielles, atteint $400 \cdot 10^{-6}$ pour des hématites pulvérisées ne contenant pas trace de magnétite. L'origine de ces fluctuations semble liée à la taille des microcristaux, en sorte que cette grandeur χ semble peu désignée pour caractériser l'espèce pure $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$.

Mais on peut se demander si toutes les grandeurs magnétiques sont dans ce cas : ce fut le but de la présente étude de préciser tout d'abord des points fixes dans les propriétés magnétiques de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$.

Nous avons donc préparé de nombreux oxydes aussi purs que possible et nous avons étudié leurs constantes thermomagnétiques : nous avons trouvé un point de Curie rigoureusement fixe et une susceptibilité invariable au-dessus de ce point de Curie. Nous avons ensuite cherché à appliquer ces résultats aux hématites naturelles. Nous avons choisi de beaux cristaux sans magnétite, que l'analyse nous révéla pourtant fort complexes. Malgré cette complexité nous avons retrouvé les constantes de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ pur dans le cas des hématites non titanifères, quel que soit le pourcentage en fer ferreux, d'ailleurs souvent très élevé. Les titano-hématites ont, au contraire, montré un

déplacement notable du point de Curie. Comme toutes ces hématites sont loin d'être de l'oxyde ferrique pur, cette seconde partie met en évidence l'existence souvent discutée de solutions solides de FeO dans Fe^2O^3 rhomboédrique.

Notre travail comprend trois chapitres. Dans le premier, nous exposons les méthodes de mesure. Dans le second nous les appliquons à divers oxydes Fe^2O^3 artificiels dont nous précisons les constantes. Dans le troisième, nous étudions des hématites naturelles dont nous classons les propriétés et nous interprétons les résultats obtenus à partir des constantes de Fe^2O^3 *α pur*.

CHAPITRE I

COURBES THERMOMAGNÉTIQUES.

Principe d'un enregistrement.

La sphère paramagnétique D (fig. 1) est fixée à l'extrémité du fléau A B D d'une balance de torsion. Ce fléau tourne autour de l'axe O, perpendiculaire au plan de la figure, et les rotations sont assez petites pour que D reste sur l'axe $x'x$, horizontale du plan de symétrie vertical de l'électro-aimant N S. Quand cet électro-aimant est excité, le champ H, le long de $x'x$ est normal au plan de symétrie. Sa valeur en un point est fonction de l'abscisse x de ce point. En l'absence du champ, la sphère est en D; dans le champ, elle vient en D', après une rotation θ du fléau définie avec les notations courantes par l'équation d'équilibre :

$$C \theta = \mathfrak{N} \frac{dH}{dx} \cdot l \quad [1]$$

ou en désignant par χ le coefficient d'aimantation de la substance paramagnétique et par m sa masse :

$$C \theta = m \chi H \frac{dH}{dx} \cdot l \quad [2]$$

On voit qu'en introduisant la déviation linéaire x on a :

$$x = m \chi H \frac{dH}{dx} \cdot \frac{l^2}{C} \quad [3]$$

et l'on remarque que la déviation y du spot est proportionnelle à x et a la même expression à une constante près.

Soit t la température centigrade de la sphère paramagnétique, si nous plaçons au voisinage du point où $H \cdot \frac{dH}{dx}$ est maximum, donc stationnaire, la courbe $x(t)$

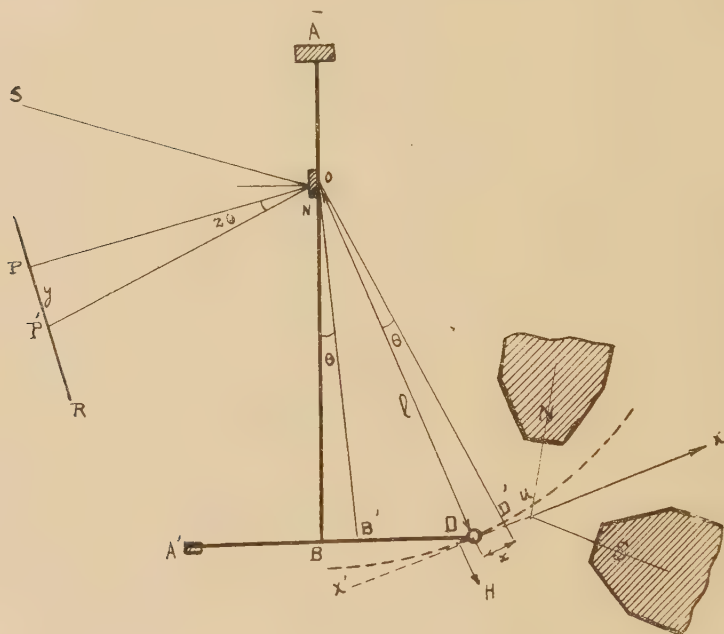


Fig. 1.

fournit les variations de $\chi(t)$. Si nous nous plaçons dans une région quelconque, il faudra préalablement tarer l'appareil pour remonter de x à χ . Nous avons raisonné sur une substance paramagnétique; s'il s'agit d'une substance faiblement ferromagnétique, c'est-à-dire telle que les valeurs de χ soient très petites devant $\frac{3}{4\pi} = 0,24$ le raisonnement subsiste, du moins en première approximation, et le point

En D est attachée l'ampoule ou la capsule qui contient la substance; le fléau est équilibré par deux contrepoids A et A'. Un miroir N platiné sur la face avant et allongé dans le sens vertical reçoit le faisceau réfléchi par le miroir M du galvanomètre.

2° L'ampoule D est mobile dans un four électrique F où pénètrent deux couples L L' en Pt — Pt rhodié. L'un d'eux L' est fermé sur un pyromètre qui indique la température en degrés; l'autre sur le galvanomètre G dont la déviation mesure cette température en valeur relative.

3° Le four lui-même est placé entre les pôles E E' d'un électro-aimant. Quand le champ est établi, D est attiré, et la balance de torsion dévie.

4° La marche de la lumière est la suivante : un faisceau, issu de S, se réfléchit sur M qui le fait tourner dans un plan horizontal. Un prisme à réflexion totale R dont la face hypothénuse fait un angle de 45° avec l'horizon transforme ce mouvement en un déplacement vertical. Le faisceau tombe sur le miroir N qui communique au rayon réfléchi la rotation 2θ . Le point lumineux sur la plaque photographique P a donc automatiquement une abscisse y proportionnelle à x , et une ordonnée t .

DÉTAILS TECHNIQUES.

1° La balance de torsion est très fortement amortie, le galvanomètre est shunté au-dessous de sa résistance critique. Tout l'appareil est protégé contre les moindres courants d'air et fixé à un mur épais. Grâce à ces précautions, les enregistrements ne montrent pas la moindre vibration; le zéro est très bien défini et très fixe.

2° Le four est alimenté par de l'alternatif qui ne joue aucun rôle dans la production du champ magnétique

l'électro par des accumulateurs qui fournissent un courant très constant.

3° Au cours d'un enregistrement, l'observateur lit les températures sur le pyromètre et coupe le faisceau lumineux quand elles atteignent des valeurs convenues. Les températures sont donc définies sur les courbes mêmes de l'enregistrement par des coupures, ce qui ne permet aucune erreur d'échelle. Le début des coupures successives à l'aller et la fin de ces courbes au retour correspondent, à moins d'indication contraire, aux températures centigrades suivantes :

100°, 200°, 300°, 400°, 500° ...

4° Les couples thermoélectriques sont séparés et enveloppés par des tubes en quartz. Ils ont été gradués avec le pyromètre, en température par les méthodes classiques à l'aide des points :

Ébullition de l'eau.	100°
Ébullition du soufre.	444°
Fusion de l'argent.	961°

5° Lorsque la substance à enregistrer est oxydable, elle est introduite dans une ampoule de pyrex vidée d'air et scellée.

6° Pour les détails relatifs à la fabrication des ampoules et la distribution du champ de l'électro-aimant, nous renvoyons au mémoire cité. Les enregistrements ont été effectués dans des champs compris entre 300 et 400 gauss.

Valeur absolue des susceptibilités.

Si l'on ne demande aux courbes thermomagnétiques qu'une indication qualitative sur les variations de χ , ou une température de point de Curie, il n'y a pas lieu de tenir

compte des variations de $H \cdot \frac{dH}{dx}$. Mais il n'en est pas de même si l'on veut les valeurs absolues de χ , auquel cas il faut tarer très exactement l'appareil. Cette question s'est posée en particulier pour la détermination des coefficients d'aimantation de Fe^2O^3 dans la région paramagnétique au-dessus de 700° . Voici comment nous avons procédé :

Supposons que deux masses m et m' de deux substances χ et χ' soient déviées dans le même champ H du même angle θ . Comme elles viennent au même point à l'équilibre,

$H \frac{dH}{dx}$ a même valeur pour les deux et l'équation [2] d'équi-

libre implique :

$$\chi m = \chi' m' \quad [4]$$

Choisissons une substance étalon, le pyrophosphate de manganèse par exemple pour lequel $\chi = 102.10^{-6}$. Déterminons les déviations de la balance à champ constant pour des masses variables de pyrophosphate, c'est-à-dire la fonction $m(\theta)$ ou ce qui est équivalent $m(y)$, y étant le déplacement du point lumineux P sur la règle R (fig. 1); la relation [4] fournit le coefficient inconnu χ' :

$$\chi' = \frac{m(y)}{m'} \chi$$

la masse m' de substance étudiée fournissant par hypothèse la déviation y dans le champ H . C'est le principe de la méthode qui nous a permis de déterminer le coefficient d'aimantation de l'oxyde ferrique entre 700° et 800° ; c'est-à-dire au-dessus du point de Curie de l'oxyde rhomboédrique. Le courant dans l'électro-aimant avait la valeur fixe de 5 ampères, ce qui correspond à un champ de 350 Gauss environ dans le voisinage de la substance. Les

positions du spot étaient enregistrées photographiquement. Pour contrôler la fidélité de la balance de torsion à chaque mesure, nous fixions ces positions avec et sans champ, puis de nouveau avec le champ. Ce dernier point était toujours très proche du premier. Les déviations étaient lues sur le cliché soit avec un microscope à oculaire micrométrique, pour les plus faibles, soit avec un viseur pour les plus grandes en plaçant le cliché sur un quadrillage millimétrique.

Voici la fonction $m(y)$ de nos mesures :

m en gr. . .	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,70	1,00
y en mm. . .	0,9	1,8	2,8	3,9	5,0	6,1	7,2	8,3	10,6	13,0	15,6	22,5
y' en mm. . .	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6	6,8	7,9	9,0	11,2	13,5	15,7	22,5

De 0,7 à 1 gr., la déviation est proportionnelle à la masse ; nous sommes dans la région où $H \cdot \frac{dH}{dx}$ est maximum.

On a calculé la déviation y' dans toute l'échelle avec cette même proportionnalité, pour montrer l'étendue de l'écart. La courbe $m(y)$ est représentée par la figure 3.

Voici, à titre d'exemple, le calcul d'une mesure :

Exemple : Oxyde Fe_2O_3 α obtenu par calcination du nitrate ferrique (A_1). On obtient à 720°C. :

$$m' = 0,98 \text{ gr. } y = 3,4 \text{ mm.}$$

La courbe $m(y)$ fournit $m = 0,18 \text{ gr.}$

$$\chi'_{720^\circ} = \frac{0,18}{0,98} \cdot 102 \cdot 10^{-6} = 18,7 \cdot 10^{-6}$$

Dans les mesures de χ_{720° pour l'oxyde ferrique, les

valeurs de y n'ont jamais dépassé 5 mm. et plus généralement étaient de l'ordre de 3 mm. Nous estimons que ces déviations étaient connues à $1/20^e$ près et par suite que les coefficients d'aimantation étaient déterminés avec la même approximation.

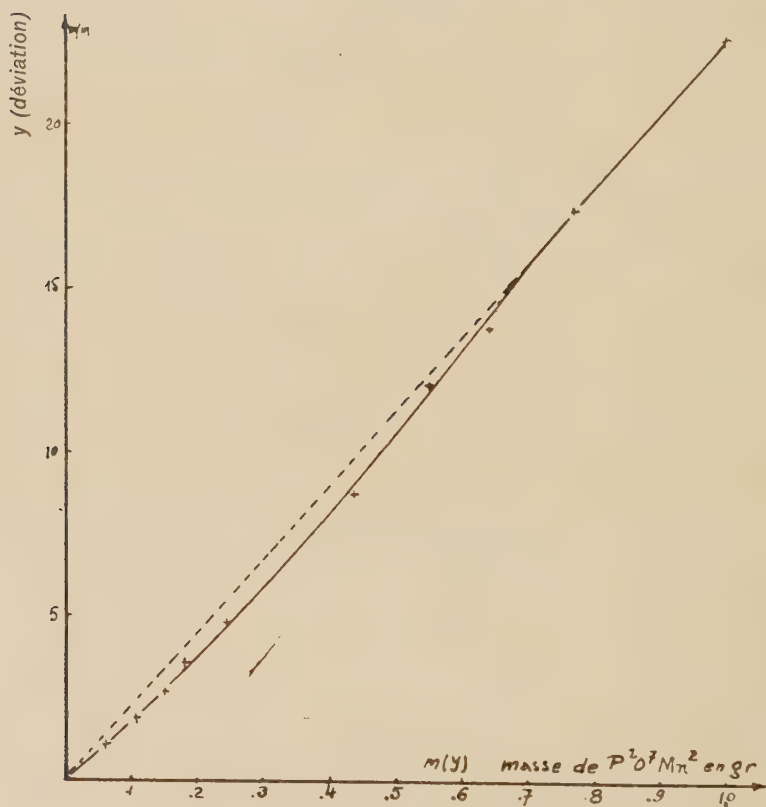


Fig. 3. — Étalonnage de la balance de torsion. $m = m(y)$.

Étude particulière du pyrophosphate de manganèse.

Le choix particulier de ce sel comme étalon, a été préconisé par Foëx [3]. C'est une substance de para-

magnétisme fort et de constitution bien définie puisque l'on pèse couramment le manganèse sous cette forme en analyse quantitative. Le pyrophosphate que nous avons utilisé a été préparé à l'Institut chimique de Nancy au laboratoire de M. TRAVERS, que nous remercions ici bien sincèrement.

Cette substance a été enregistrée thermomagnétiquement. Elle a fourni une courbe hyperbolique A bien dif-

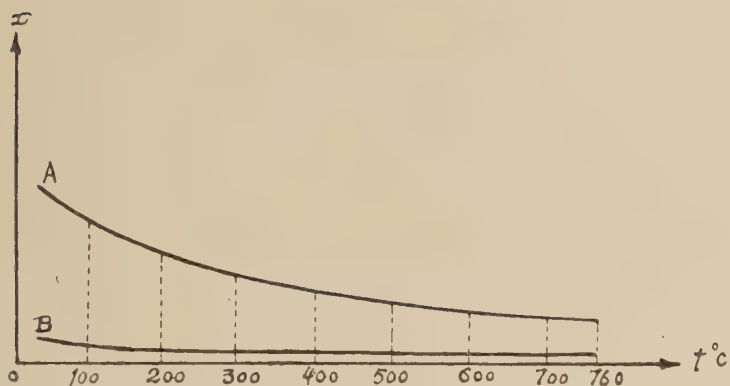


Fig. 4. — Courbe thermomagnétique du pyrophosphate de manganèse.

férente des courbes des ferromagnétiques (cf. fig. 4). Nous avons en même temps enregistré l'axe B qui n'est pas rigoureusement une droite, c'est le lieu des déviations nulles.

Nous avons mesuré y , distance de deux points correspondants de A et B, de 100° en 100° et nous en avons déduit les valeurs de χ pour ces températures. La figure 5 représente les valeurs de $1/\chi$ mesurées en fonction de la température absolue T ; étant donnée la précision des mesures, ces points se placent bien sur une droite passant par l'origine. Le pyrophosphate de manganèse satisfait donc à la loi de Curie :

$$\chi T = C.$$

Dès lors, si nous adoptons $\chi = 102.10^{-6}$ pour $t^{\circ}c = 20^{\circ}$,
soit $T = 293$, il vient :

$$C = 0,03 \text{ par gramme.}$$

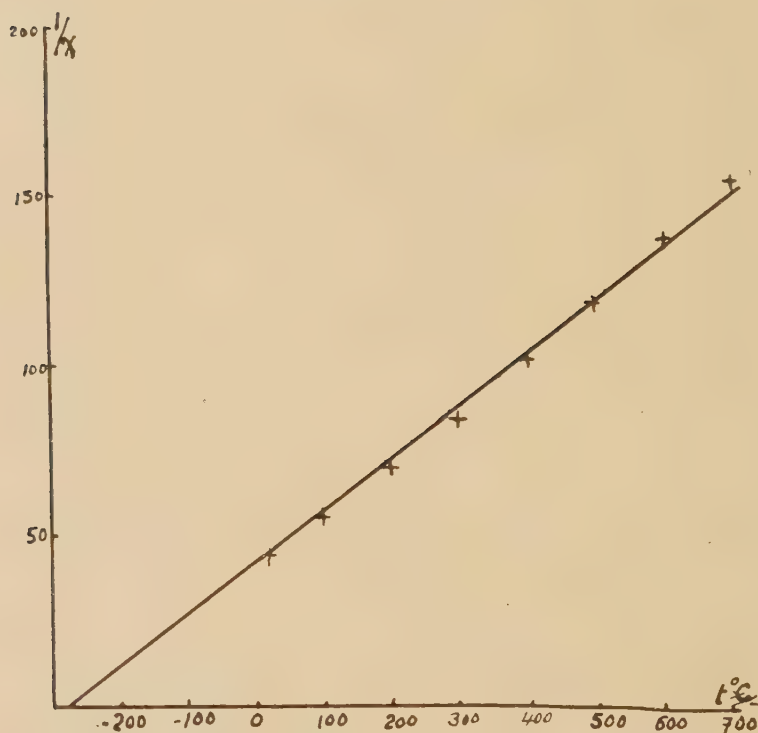


Fig. 5. — Variation du coefficient d'aimantation du pyrophosphate de manganèse avec la température ($\chi_{20^{\circ}} = 102.10^{-6}$).

La constante des gaz parfaits est :

$$R = 8,315.10^7.$$

La masse de pyrophosphate contenant un atome de Mn
est : $m = 142$.

Donc $3 C R m = 1065.10^{-6}$.

Ce qui fournit pour le moment de l'atome gramme de

manganèse dans un champ infini, en négligeant les autres atomes :

$$m \sigma_0 = (3 C R m)^{\frac{1}{2}} = 32.600.$$

soit 29 *magnétons* en prenant 1 magnéton = 1126.

C'est le nombre adopté pour Mn, nombre qui implique la loi de Curie. Comme les valeurs que nous avons mesurées satisfont à cette loi, c'est une garantie de la correction de notre méthode.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DE L'OXYDE FERRIQUE RHOMBOÉDRIQUE.

GÉNÉRALITÉS

Les traités récents de chimie [4] donnent des propriétés magnétiques de l'oxyde ferrique la description schématique suivante :

L'oxyde ferrique solide existe sous trois états allotropiques :

1° Une forme amorphe colloïdale, à l'état de sol ou de gel (précipitation des sels ferriques par les bases).

2° Une forme cristalline cubique γ (oxydation de la magnétite très divisée).

3° Une forme cristalline rhomboédrique α (calcination d'un sel ferrique oxygéné).

Ce dernier état est le plus stable.

L'oxyde colloïdal chauffé perd de l'eau d'adsorption et cristallise spontanément dans le système rhomboédrique avec dégagement de chaleur (incandescence). L'oxyde cubique se transforme de même irréversiblement à une température variable en oxyde rhomboédrique. Sa stabilité dépend beaucoup de son mode de préparation et sa température de destruction rapide varie de 200° à 800°.

Les formes amorphes et rhomboédriques sont faiblement magnétiques à 20°; toutefois, l'oxyde α , au-dessous de 695°, est un peu ferromagnétique et présente à cette température un point de Curie très net. La forme γ est très fortement ferromagnétique, et l'on attribue à sa présence le ferromagnétisme fort de divers oxydes.

L'analyse aux rayons X confirme ce schéma, mais cette méthode est peu sensible et incapable de mettre en évidence de petites traces d'impuretés dans un réseau.

L'étude magnétique des divers oxydes est, au contraire susceptible, par sa sensibilité, de déceler des modifications que l'analyse aux rayons X laisse dans l'ombre. L'étude thermomagnétique est spécialement instructive.

Nous nous sommes donc proposés d'appliquer ce mode d'investigation à des oxydes de préparations variées, pour voir jusqu'à quel point ce schéma représente les faits. Toutefois, nous n'avons pas eu l'intention d'étudier complètement les trois formes. L'oxyde γ n'intervient dans notre travail que d'une façon transitoire, comme conduisant à l'oxyde α par sa destruction. Ses propriétés ne sont donc que sommairement rappelées.

Le but de ces recherches est l'étude de l'oxyde α , et plus spécialement la variabilité ou la constance des propriétés thermomagnétiques de cet oxyde suivant les divers modes de formation. Nous avons écarté les préparations susceptibles d'introduire des traces de magnétite, par conséquent celles qui mettent en jeu des sels ferreux ou qui se font en milieu réducteur.

Les préparations utilisées se classent en trois groupes :

I. — Calcination d'un sel oxygéné (nitrate, sulfate, alun).

II. — Calcination d'un hydroxyde (précipité du sulfate par la soude ou l'ammoniaque).

III. — Destruction d'un $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$.

Au-dessous de 700° , $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ est faiblement ferromagnétique et montre des propriétés très complexes; au-dessus, il est paramagnétique et de propriétés constantes et simples.

Nous l'étudierons donc successivement dans ces deux régions passant en revue les trois types de préparations. La région paramagnétique fera l'objet du paragraphe IV.

C'est un travail descriptif qui relève un peu de l'histoire naturelle. Mais il faut énumérer et décrire les faits avant d'étudier spécialement ceux qui semblent exprimer des lois de portée générale. Il est d'ailleurs bien curieux de voir le rôle simplificateur de la température, qui efface momentanément l'extrême complexité du ferromagnétisme.

I. — Calcination des sels oxygénés.

Les oxydes provenant de la calcination des sels ferriques oxygénés (nitrate, sulfate, alun ferrique) présentent une courbe thermomagnétique bien définie : χ d'abord constant croît vers 500° , passe par un maximum vers 650° , puis décroît brusquement à 695° (point de Curie) et présente ensuite une susceptibilité indépendante de la température et identique pour tous les oxydes :

$$\chi = 19,7 \cdot 10^{-6}.$$

La courbe de retour dans le champ est très différente. Un moment magnétique permanent est acquis et reste à peu près constant jusqu'à la température ordinaire. Tandis que, à 700° , χ est le même pour tous les oxydes, à 20° , il dépend au contraire beaucoup du mode de préparation et à cette valeur initiale de χ correspondent des nuances dans les courbes :

S'il est faible ($20 \cdot 10^{-6}$), le maximum est très accusé (fig. 6. A_3);

S'il est fort ($150 \cdot 10^{-6}$), le maximum est à peine visible (fig. 6. A_2).

L'allure des variations de χ pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, rappelle tout

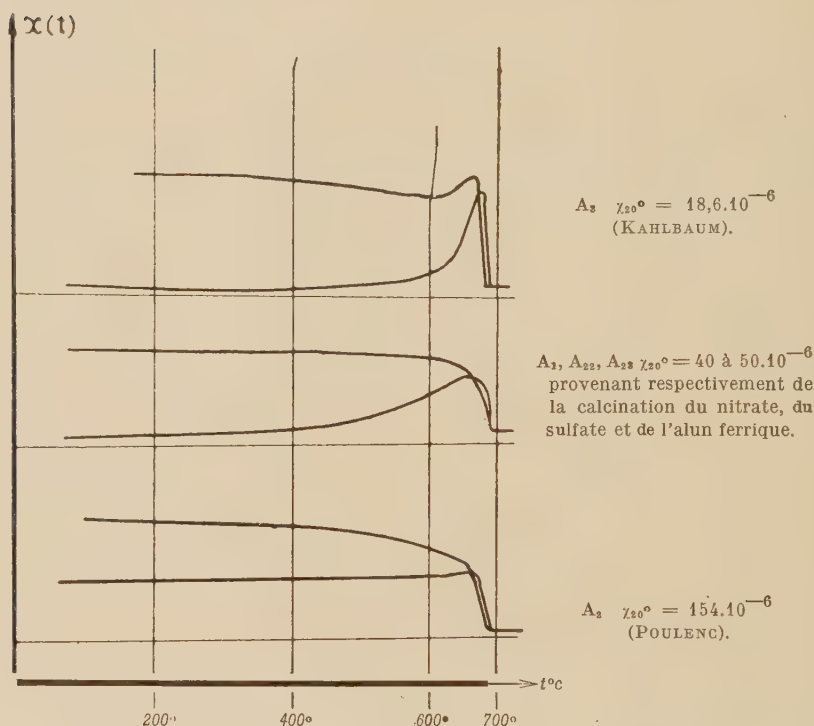


Fig. 6. — Fe_2O_3 rhomboédrique. Point de Curie 690° à 700° .

à fait les variations de χ pour les aciers. Les résultats d'HOPKINSON [5] sont classiques. Nous avons reproduit les courbes de WILLS [6] (fig. 7) pour un acier au tungstène. Dans les champs faibles, l'induction passe par un maximum très accusé au voisinage du point de Curie, maximum qui s'efface à mesure que les champs augmentent. On peut se demander si des variations convenables de H , transformeraient la courbe de Fe_2O_3 , et si les diverses formes

observées ne pourraient pas s'interpréter par un champ de structure s'ajoutant au champ extérieur? Nous n'avons pas abordé ces problèmes.

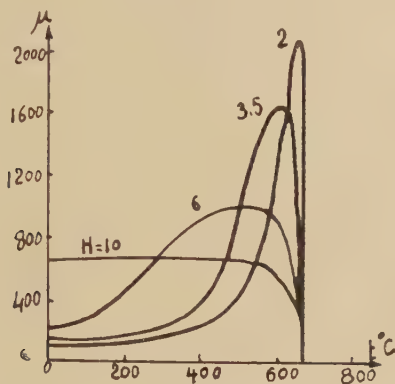


Fig. 7. — Acier au tungstène.

La thermorémanence que les courbes d'enregistrement manifestent suit des lois particulièrement simples.

Rappelons avant de les énoncer quelques principes généraux. Plaçons-nous tout d'abord à température constante et suivons les variations de l'aimantation spécifique σ à mesure que le champ H croît. Lorsque ce champ passe de H à $H + dH$, σ parcourt, par exemple, le trajet AB (fig. 8. a). Arrêtons-nous en B et faisons osciller le champ plusieurs fois entre $H + dH$ et H , σ finit par parcourir un cycle infiniment plat CB , réversiblement, et l'on peut dire que l'accroissement AD de σ comporte une partie permanente AC et une partie réversible CD . On peut définir pour chaque trajet un coefficient d'aimantation $\chi = \frac{d\sigma}{dH}$ à

T constante, et en particulier un coefficient d'aimantation réversible χ_r le long de CB . Les propriétés de χ_r ont été étudiées par GANS et GÜMLICH.

Si nous faisons varier la température à champ constant (fig. 8. b) nous définirons de même un trajet réversible au

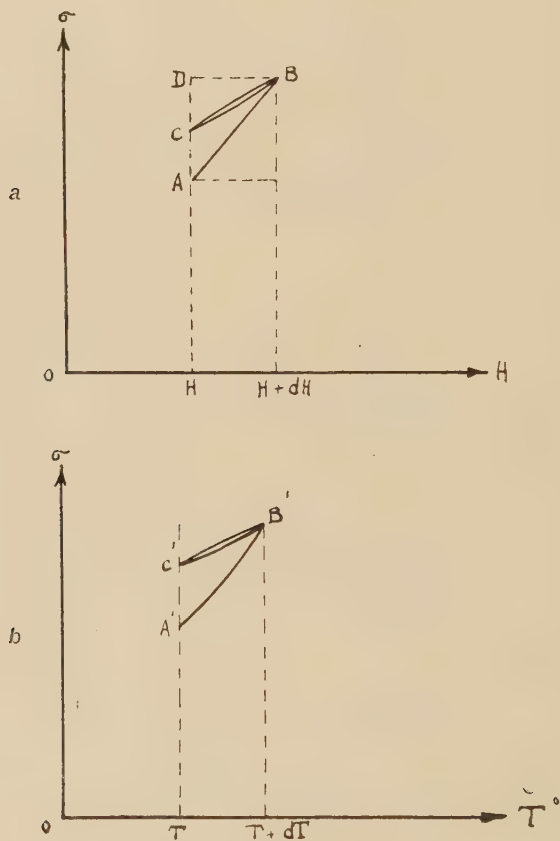


Fig. 8.

point B' entre T et T + dT, trajet auquel correspond un $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ réversible, à H constant.

Ceci posé, nous nous sommes demandé quelle importance présentaient les accroissements réversibles et permanents de $\sigma(T)$ sur la branche montante pour $Fe^2O^3\alpha$. Nous

avons effectué dans ce but deux enregistrements en nous arrêtant en divers points de cette branche montante et revenant en arrière, comme l'indiquent les figures 9 a. Nous sommes arrivé aux résultats suivants :

1° Si l'on effectue un trajet à champ constant, en faisant croître la température T le moment acquis, lorsqu'on

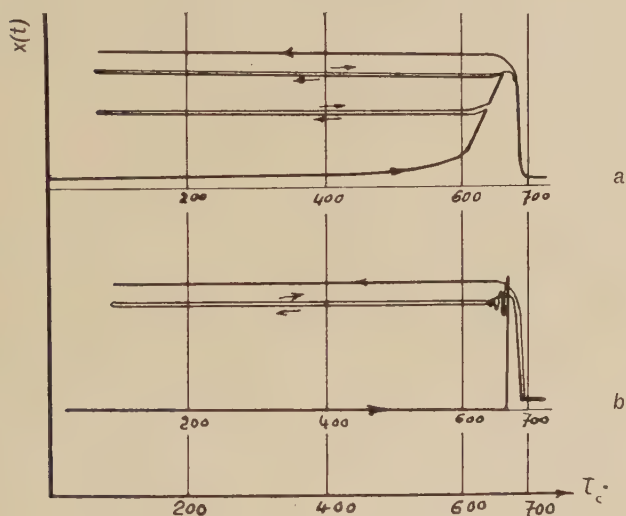


Fig. 9. — Thermorémance de Fe^2O^3 (KAHLBAUM).

arrive à la température T_1 , reste constant et indépendant de T pour toute valeur de T inférieur à T_1 . L'accroissement de σ est donc tout entier *permanent* : $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{réversible}} = 0$.

2° Il est probable qu'en première approximation, si l'on effectue un trajet dans le domaine $H.T$ par valeur croissante de ces variables, le moment acquis au point $H_1 T_1$ ne dépend que de $H_1 T_1$ et non du trajet suivi. Par exemple, nous avons chauffé un oxyde Fe^2O^3 jusqu'à la température du maximum dans un champ nul (fig. 9. b), puis, à cette température, nous avons appliqué brusque-

ment le champ habituel H , nous avons atteint aussitôt la même aimantation que nous devrions obtenir progressivement par chauffage dans le champ H . Ceci nous présente Fe^2O^3 comme une substance à thermorémanence très simple, dont l'étude détaillée jetterait peut-être un jour nouveau sur l'hystérèse de température.

II. — Calcination des hydroxydes.

Résultats généraux.

Le gel précipité par les bases des solutions de sels ferriques est considéré, depuis VAN BEMNELEN, non comme un hydrate mais comme de l'oxyde ferrique retenant avec plus ou moins de force de l'eau d'adsorption. C'est ce précipité, purifié et séché entre 100° et 200° , que nous appelons hydroxyde. L'organisation de Fe^2O^3 dans le gel non chauffé, est hypothétique. L'étude aux rayons X montre que l'hydroxyde précipité à froid ou à l'ébullition et même chauffé une heure à 200° ne présente pas le diagramme de l'hématite et ne montre pas trace de cristallisation. Il est donc amorphe. Par un chauffage d'une heure à 300° , le diagramme de Fe^2O^3 rhomboédrique apparaît.

L'oxyde primitivement amorphe cristallise et l'eau adsorbée s'en va lentement. Cette cristallisation chez certains oxydes libère assez de chaleur pour porter la substance à l'incandescence. Si on laisse le gel non déshydraté vieillir à froid, il cristallise aussi peu à peu, mais on n'obtient plus le diagramme exact de l'hématite, et il semble qu'un certain nombre de molécules H^2O soient liées solidement au réseau de Fe^2O^3 [7]. L'étude d'un de nos hydroxydes confirme et précise ce résultat.

On a cherché à lier le coefficient d'aimantation χ de

ces hydroxydes à leur teneur en eau. En réalité, on observe bien des variations concomitantes au départ de l'eau, mais comme l'organisation du gel change au fur et à mesure de la déshydratation, il est bien possible que le mode de liaison des molécules Fe^2O^3 joue un rôle plus important que les molécules H^2O présentes. En tout cas, pour une teneur en eau donnée, l'hydroxyde, suivant sa préparation, a des valeurs de χ très variées. Voici les nombres de divers auteurs puisés dans le traité de GMELIN.

Hydroxyde contenant 22 à 23 % d'eau :

$$\chi = 32,5; 56; 100; 150; 224. 10^{-6}.$$

Il est donc inutile de chercher à lier χ à la teneur en eau surtout si l'on sait que l'oxyde Fe^2O^3 rhomboédrique présente la même variabilité. Nous retiendrons ce seul résultat : Le coefficient d'aimantation des gels rapporté à un gramme de Fe^2O^3 est de l'ordre de 100 à 200 et même 300.10^{-6} . Il diminue quand on déshydrate ce gel sous l'action de la chaleur.

Déshydratation des hydroxydes.

Cette déshydratation est bien visible sur la courbe thermomagnétique des oxydes peu chauffés. La figure 10. *a*, courbe I représente la variation en fonction de la température et à champ constant du moment de l'hydroxyde A_{20} (précipité par la soude et séché vers 150°).

Quand on le porte de 20° à 720° et retour, ce moment décroît jusqu'à 400° , température où la déshydratation est à peu près complète. Cette transformation correspond au parcours A' D'. La décroissance du moment est due à une double cause, d'abord une partie irréversible liée à la déshydratation, ensuite une partie réversible, simple diminution de χ avec T. Cette double origine est mise

en évidence sur la figure 10. *a*, courbe II. Si l'on fait le trajet 20°-200°-20° (A B C), on revient à la température ordinaire avec une susceptibilité moindre qu'en A, ce qui est conforme à une propriété précédemment énoncée. Le nouveau trajet 20°-550°-20° (C D E) se superpose au départ

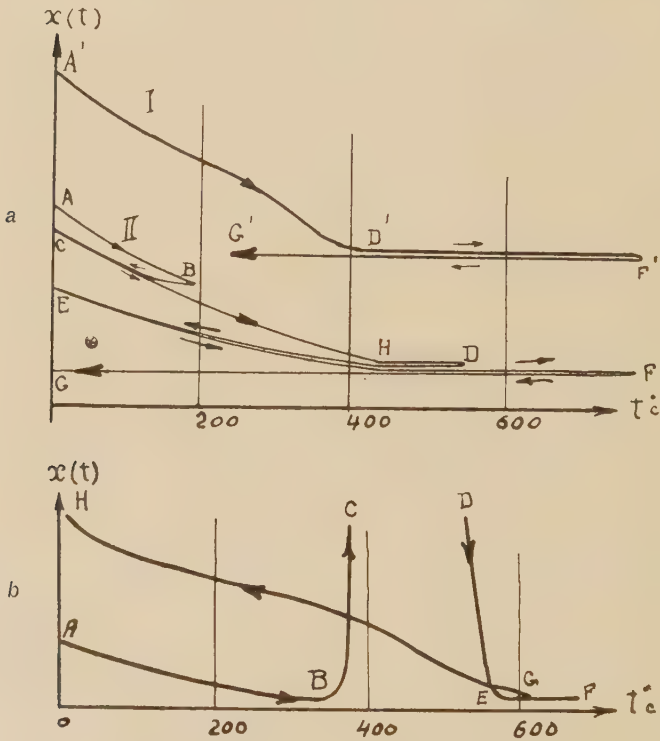


Fig. 10. — Déshydratation de Fe^2O_3 , $n \text{ H}^2\text{O}$.

avec C B. A partir de 450° (H), le moment reste constant; au retour, il commence à croître à partir de H et atteint le point E à la température ordinaire. La déshydratation est complète, la forme labile de Fe^2O_3 obtenue s'apparente aux paramagnétiques qui suivent la loi de Curie

$$\chi T = C'.$$

Si l'on continue à élever la température maximum de recuit, le point E continue à descendre, et quand elle atteint 750°, le moment reste constant dans tout l'intervalle de retour FG, jusqu'à la température ordinaire. Aucune de ces formes transitoires de Fe^2O^3 ne présente de point de Curie proprement dit en particulier vers 700°, mais une discontinuité dans la loi $\chi(t)$ se manifeste vers 450°, sauf pour la dernière qui est paramagnétique à susceptibilité constante dans tout l'intervalle 0°-800°. Nous avons mesuré le coefficient d'aimantation correspondant :

$$\chi = 18,7 \cdot 10^{-6}.$$

Étant donnée la précision de nos mesures, ce nombre peut être considéré comme très voisin de celui de M^{lle} Serres :

$$\chi = 19,7 \cdot 10^{-6},$$

mesuré au-dessus du point de Curie 690° [8].

On sait qu'au-dessus de cette température Fe^2O^3 présente un paramagnétisme constant, mais qu'au-dessous un ferromagnétisme faible et d'ailleurs variable cache les propriétés atomiques. Nous saisissons ici l'oxyde ferrique « naissant » avant qu'une organisation des molécules ait fait naître le ferromagnétisme. Cette forme paramagnétique, à susceptibilité constante de 0° à 800°, n'est d'ailleurs que transitoire et les chauffages ultérieurs la transforment rapidement.

Ces phénomènes magnétiques accompagnant la déshydratation se produisent pour un hydroxyde récemment préparé, mais pour un hydroxyde vieilli, ils ont un autre caractère qui permet de préciser l'évolution de la substance. A₅ est un hydroxyde précipité de l'azotate ferrique par une base inconnue que M. CHEVALLIER s'est procuré il y a une douzaine d'années. La date de préparation était

très antérieure. Cet hydroxyde observé au microscope en lumière polarisée présente à côté de zones isotropes des zones biréfringentes pâles manifestement cristallisées. La figure 10 *b* représente sa courbe thermomagnétique. Jusqu'à 400°, on a la décroissance habituelle, puis très brusquement en B il apparaît une substance très magnétique (B C) qui se détruit irréversiblement vers 600° (D E); au retour, le point de Curie de l'oxyde rhomboédrique apparaît en G et le moment croît régulièrement (G H). L'oxyde Fe^2O^3 à paramagnétisme constant ne s'est pas manifesté.

L'apparition du ferromagnétisme instable en B est à rapprocher du phénomène suivant : l'hydrate $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ est dimorphe; il existe sous deux formes orthorhombiques, la goëthite et la lépidocrocite. Cette dernière forme se déshydrate vers 300° en donnant naissance à de l'oxyde Fe^2O^3 cubique, forme instable qui se transforme en oxyde rhomboédrique à une température plus élevée. Il est naturel de chercher l'explication dans cette voie. L'hydroxyde a cristallisé à la longue, donnant un hydrate véritable $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ dont les cristaux très biréfringents sont visibles au microscope. La formation de cet hydrate dans des conditions semblables a d'ailleurs été constatée par l'analyse aux rayons X, comme nous l'avons signalé plus haut.

De A en B, nous suivons la déshydratation de la partie amorphe. En B, $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ se décompose brutalement, donnant naissance à de l'oxyde cubique qui se détruit en D E. Au retour, l'oxyde obtenu ne se différencie plus de ceux provenant d'un hydroxyde amorphe.

L'étude magnétique met ainsi en évidence la formation d'une combinaison définie $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ par vieillissement d'un hydroxyde.

Calcination à température élevée.

Disons tout d'abord que la déshydratation d'un hydroxyde préparé par précipitation d'une solution de sulfate ferrique par l'ammoniaque a présenté les mêmes caractères que l'hydroxyde précipité par la soude.

Supposons maintenant que ces hydroxydes soient calcinés, non plus progressivement, mais par exemple 1/2 heure à 1.000°. Étudions les propriétés thermomagnétiques de l'oxyde α obtenu. Il faut distinguer deux cas :

1° *L'hydroxyde est absolument pur de sels adsorbés.* — Pour cela, on a effectué la précipitation à chaud en liqueur étendue sans excès de base précipitante. On a lavé par décantation à l'eau froide, puis à l'eau chaude sur un filtre en verre fritté, pour ne pas introduire de matières organiques. Ce lavage a été poursuivi jusqu'à ce que le précipité ne contienne plus d'ions OH_- ni SO_4^{4-} . Dans ces conditions, l'oxyde obtenu par calcination de l'hydroxyde a exactement les propriétés thermomagnétiques de celui provenant de la calcination des sels : $\chi_{20} = 30$ à $40 \cdot 10^{-6}$, $\theta = 695^\circ$, courbe thermomagnétique à maximum très accusé.

2° *L'hydroxyde contient des sels adsorbés.* — La substance obtenue n'a plus les propriétés habituelles de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$: le coefficient d'aimantation à 20° peut atteindre 1.000 à $2.000 \cdot 10^{-3}$. La courbe thermomagnétique est la superposition de la courbe classique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ et d'une seconde courbe à point de Curie plus bas θ_2 de position variable (A'_8 de la fig. 12), courbe en général prépondérante par rapport à la première qui ne contribue plus qu'à fournir un magnétisme résiduel au delà de θ_2 .

Il faut toutefois noter que le point θ_1 de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ reste

inaltéré et que la susceptibilité au delà de 700° reste aussi inchangée, comme nous le verrons plus loin. Ce phénomène curieux fera l'objet d'une étude ultérieure.

III. — Évolution thermique des formes diverses de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma$.

On connaît quatre modes principaux de préparation de Fe^2O^3 , qui conduisent à des formes très ferromagnétiques, mais plus ou moins stables. Il est courant d'attribuer ce ferromagnétisme à la présence d'une même forme allotropique de Fe^2O^3 que divers auteurs désignent par $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma$.

Nous suivons cette notation, mais pour ne rien préjuger de l'identité des divers oxydes, nous les désignerons suivant le mode de préparation par $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_1$, γ_2 , γ_3 et γ_4 .

1° $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_1$. *Oxydation de la magnétite anhydre.* — On part soit d'un hydroxyde ferrique, soit d'un oxyde provenant de la calcination d'un hydroxyde ou d'un sel oxygéné. On réduit par ($\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$), de façon à le transformer en magnétite. La température de réduction ne doit pas dépasser 600° . La magnétite obtenue s'oxyde spontanément à l'air vers 250° en donnant de l'oxyde cubique.

2° $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_2$. *Oxydation de la magnétite hydratée.* — Cette magnétite s'obtient en précipitant par une base un mélange de sels ferreux et ferriques dans la proportion $1 \text{ Fe}_{++} + 2 \text{ Fe}_{+++}$. On lave et l'on sèche à l'abri de l'air. Le produit obtenu s'oxyde spontanément à 200° .

3° $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_3$. *Hydrolise du ferrite de sodium.* — L'oxyde Fe^2O^3 ou l'hydroxyde est chauffé avec une solution concentrée de soude; on étend d'eau bouillante et l'on

maintient dans une eau à l'ébullition périodiquement renouvelée de façon à enlever la plus grande partie de la soude. On s'arrête lorsque l'eau, en bouillant avec l'oxyde, ne devient plus alcaline. L'oxyde obtenu est ferromagnétique.

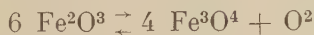
4° Fe²O³ γ_4 . *Oxydation par H²O² en milieu très alcalin de l'hydrate ferreux.* — On précipite dans une solution de SO⁴Fe sans sels basiques, l'hydrate Fe(OH)² par un grand excès de soude, puis on ajoute H²O². Le précipité blanc verdâtre devient aussitôt jaune orange. Il est ferromagnétique.

L'analyse aux rayons X montre que Fe²O³ γ_1 a même diagramme que la magnétite, non seulement qualitativement mais quantitativement : les deux diagrammes sont superposables et identiques à quelques nuances d'intensité de raies près. Il existe donc une forme cubique de Fe²O³. Retrouve-t-on cette forme cubique chez tous les oxydes précédents?

Voici les résultats de GIRARD [9].

Fe ² O ³ γ_1	}	Raies très nettes du système cubique.
Fe ² O ³ γ_3 chauffé à 650° . . .		
Fe ² O ³ γ_2 oxydation à basse température	}	Raies très floues du système cubique.
Fe ² O ³ γ_4		
		Aucune raie du système cubique.

Pourtant une analogie entre γ_1 et γ_4 conduit GIRARD et CHAUDRON [10] à considérer ce dernier comme une forme microcristalline cubique : L'oxyde Fe²O³ γ_1 est susceptible de se dissocier suivant l'équation inverse de celle qui lui a donné naissance. :



Mais tandis que pour l'oxyde rhomboédrique, la tension de dissociation reste insensible avant 1.100° , pour $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_1$ elle devient appréciable dès 400° . Or $\text{Fe}^2\text{O}^3 \gamma_4$ se dissocie également à 350° dans un vide poussé en sorte qu'après extraction de l'oxygène pendant un temps suffisant on a pu mettre en évidence 36 % de Fe^3O^4 . Cette parenté de γ_1 et γ_4 conduit à considérer ce dernier comme une forme cubique.

En résumé le point de vue courant est le suivant : il existe une forme cubique de Fe^2O^3 très ferromagnétique et c'est à la présence de cette forme, en quantité plus ou moins grande, qu'est dû le ferromagnétisme fort des types $\text{Fe}^2\text{O}^3\gamma$ ci-dessus énumérés.

Cette conception simple n'est pas sans soulever de nombreuses difficultés qui ont été discutées dans une communication à la Société chimique de France. Nous ne retiendrons ici que la variabilité des points de Curie présentés par ces divers oxydes; nous montrerons son importance sur les oxydes que nous avons utilisés et dont les courbes thermomagnétiques sont reproduites figure 11.

A_6 (type γ_1). Présente un point de Curie très net à 640° . Il semble bien que ce point soit constant et caractérise l'oxyde cubique. La courbe II de retour est au-dessous de I parce qu'une partie de l'oxyde est détruit.

A_7 (type γ_3). Il est instable; à 300° , il est complètement détruit.

A_8 (type γ_3). Il a été préparé par hydrolise d'un ferrite de sodium, obtenu lui-même à partir d'un hydroxyde. Suivant la température à laquelle cet oxyde A_8 a été recuit on a obtenu les courbes thermomagnétiques I, II, III. Chacune peut être parcourue réversiblement si l'on ne

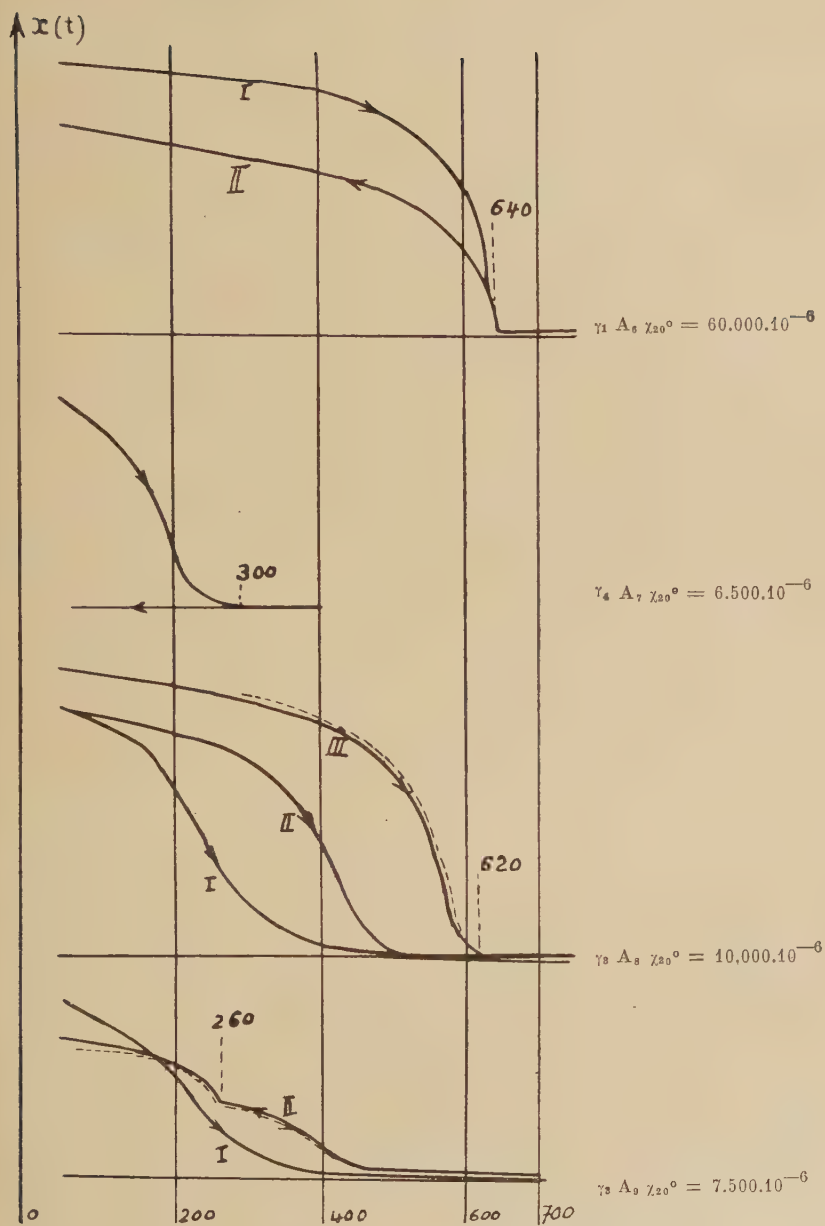


Fig. 11. — Types divers de $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}_3\gamma$.
Point de Curie.
Evolution thermique.

monte pas à une température trop élevée. En particulier, en ne dépassant pas 750° . Nous avons parcouru III reversiblement. Il n'y a pas de véritable point de Curie, mais une disparition progressive du ferromagnétisme.

A_9 (type γ_3). Il est encore préparé par hydrolyse d'un ferrite de Na, mais obtenu à partir d'un oxyde dérivé d'un sel calciné. Sa courbe thermomagnétique est tout à fait transformée.

Il semble bien difficile d'attribuer le ferromagnétisme de ces divers oxydes à une même espèce chimique pure cristallisée $Fe^2O^3 \gamma$.

Les oxydes précédents ont été chauffés $1/2$ heure à 1.000° , puis ils ont été enregistrés et leur coefficient d'aimantation ont été mesurés à 20° . Les résultats sont présentés par la figure 12.

A_6 . Donne un oxyde qui a tous les caractères de $Fe^2O^3 \alpha$ (A'_6 de la fig. 12).

A_7 et A_8 fournissent une substance semblable à celle provenant des oxydes contenant des sels adsorbés : χ_{20} a une valeur très élevée; et la courbe thermomagnétique résulte bien de la superposition de la courbe classique de $Fe^2O^3 \alpha$, et d'une courbe nouvelle à point de Curie θ_2 plus ou moins net (A'_7 et A'_8 de la fig. 12). On voit combien cette valeur de θ_2 est variable puisque pour A_8 $\theta_2 = 470^{\circ}$; pour A_7 $\theta_2 = 300^{\circ}$. Si cette dernière courbe est attribuable à une substance distincte, on ne l'a pas isolée. A noter que A_7 et A_8 , par leur mode de précipitation même, contiennent certainement de la soude adsorbée.

A_9 est une forme de transition. Il ne présente plus que faiblement un point θ_2 (A'_9 de la fig. 12). Par son origine, il est d'ailleurs naturel qu'il contienne moins de soude adsorbée.

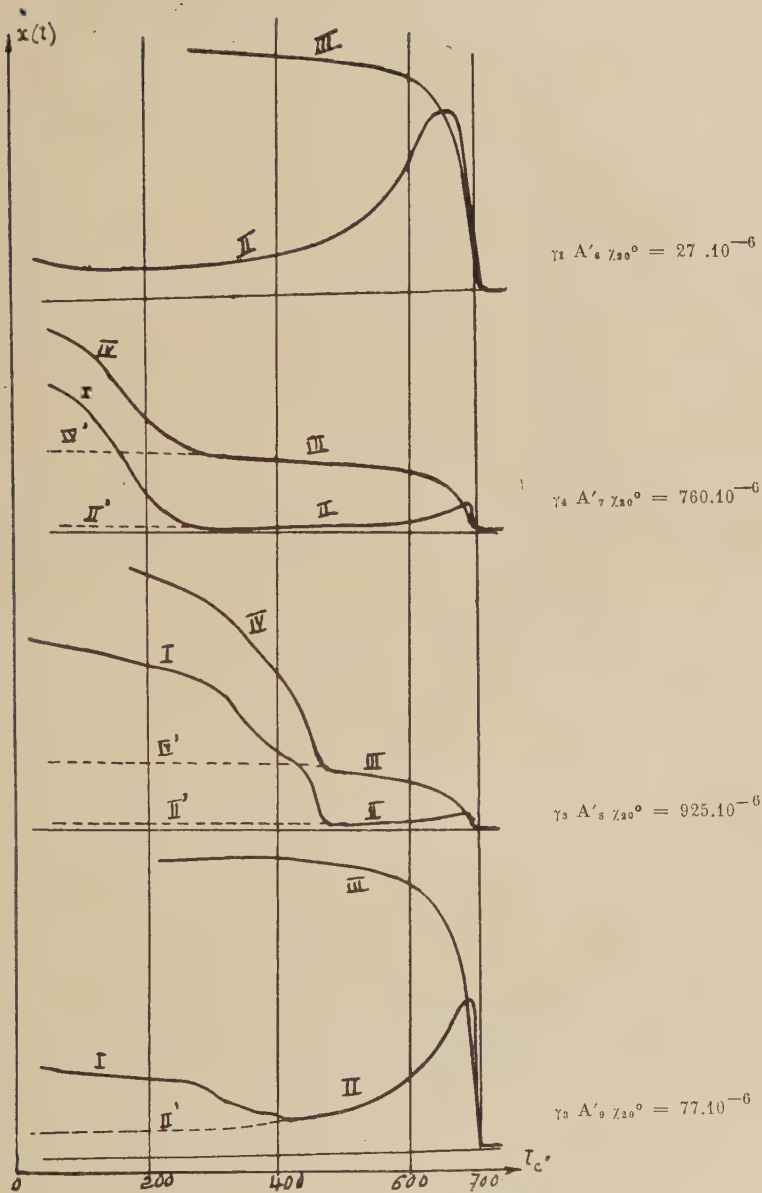


Fig. 12. — Divers $\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \gamma$ chauffés 1/2 heure à 1.000° .

En résumé, la présence d'ions alcalins bouleverse les propriétés magnétiques de Fe^2O^3 α même si ces ions sont à l'état de traces. Mais quand on arrive à les éliminer complètement l'oxyde Fe^2O^3 obtenu à un point de Curie bien défini

$$\theta_1 = 695^\circ$$

et une courbe thermomagnétique à allure caractéristique; c'est cet oxyde qui est la forme α pur.

IV. — Domaine paramagnétique de Fe^2O^3 .

Devant la complexité des propriétés de Fe^2O^3 dans tout ce domaine ferromagnétique, on peut se demander quelle simplification s'opérera au delà du point de Curie θ_1 de Fe^2O^3 α , le plus loin des points de Curie rencontrés.

Dans ce domaine paramagnétique, les travaux de HONDA [11] et de M^{lle} SERRES [8] ont montré que le coefficient d'aimantation χ est indépendant de la température. Mais les nombres de ces deux auteurs diffèrent considérablement :

$$10^6 \chi = 14,7 \text{ (HONDA)}$$

pour un oxyde de préparation inconnue.

$$10^6 \chi = 19,7 \text{ (M^{lle} SERRES)}$$

pour deux oxydes d'origines différentes, mais dont la préparation n'est pas indiquée.

La précision de ces mesures de spécialistes faites à tout le moins au centième près ne pouvant être mise en doute, il y a lieu de se demander si dans le domaine paramagnétique χ ne dépend pas également du mode de préparation, des impuretés présentes, etc..., ou s'il ne prend pas un

certain nombre de valeurs discrètes caractéristiques, par exemple, de la forme α et de la forme γ . Pour préciser ce point, nous avons mesuré les valeurs de χ à 720° pour 25 oxydes de préparations variées. Cette mesure est faite par la méthode classique de P. Curie dont les détails ont été exposés dans le chapitre I. Nos résultats sont consignés dans le tableau 1. Nous avons joint les susceptibilités massiques à la température ordinaire à celles dans le domaine paramagnétique, et nous avons noté également les divers points de Curie : θ_1 à rapporter à $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ et θ_2 d'origine imprécise mais se manifestant en particulier quand l'oxyde contient une impureté. Nous avons fait suivre de c les points mal définis où la région ferromagnétique se raccorde tangentiellement à la région paramagnétique.

Voici diverses remarques relatives à ce tableau :

1° Les hydrates A_{24} et A_{25} précipité du sulfate ferrique ont été lavés à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'ions OH_- et SO_4^{4-} . L'hydroxyde même dissout dans HCl pur, ne contenait aucun ion SO_4^{4-} .

A'_{24} avait été souillé, au cours d'un lavage, dans un champ électrique; avec électrodes de nickel et de cuivre.

A'_5 ne contenait qu'une impureté alcaline.

A_8 et A_9 provenaient tous les deux de l'hydrolyse d'un ferrite de Na; mais tandis que pour le premier le ferrite provenait d'un hydroxyde, pour le second on était parti d'un oxyde obtenu par calcination d'un sel.

A_7 avait été préparé par oxydation de l'hydrate ferreux en milieu très alcalin par l'eau oxygénée.

2° L'oxyde cubique A_6 se comporte d'une façon exceptionnelle, en ce sens qu'il n'atteint pas aussi vite que

TABLEAU 4.

ORIGINE	N°	PRÉPARATION	$10^6 \gamma_{260}^0$	$10^6 \gamma_{720}^0$	γ_{41}	γ_{62}
Sels oxygénés.	A ₂	Inconnue (Poulenc)	155	20	690°	—
	A ₃	— (Kahlbaum)	20	18	690°	—
	A ₁	Calcination du nitrate ferrique à 500°	45	19	695°	—
	A ₂₂	— du sulfate ferrique à 800°	65	19	700°	—
	A ₂₃	— de l'alun ferrique à 800°	55	20	700°	—
	A ₁	A ₁ recuit une heure à 900°	25	19	690°	—
Hydroxydes purs de sels adsorbés.	A ₂₄	Hydroxyde précipité par NaOH. Séché 15 h. à 150°	330	19	695° _c	—
	A ₂₅	— — par A ₂ H ³ . Séché 6 h. à 150°.	305	20	695° _c	—
	A ₂₄	A ₂₄ recuit 1/2 h. à 1000°	25	19	700°	—
	A ₂₅	A ₂₅ — — — — —	20	19	700°	—
	A ₂₄	A ₂₄ recuit 1/2 h. à 1000° après introduction de traces des Ni et Cu.	5250	19	700°	580°
Hydroxydes insuffisamment purifiés.	A ₅	Hydroxyde vieilli, recuit 1/2 h. à 1000°	1100	19	700°	480°
	A ₆	Oxytation de la magnétite anhydre.	60000	variable	—	645°
	A ₈	Hydrolise du ferrite de Na.	10000	19	—	mobile
	A ₆	A ₆ recuit 1/2 h. à 1000°	25	18	700°	—
	A ₇	— — — — —	760	19	700°	300° _c
	A ₈	— — — — —	925	18	700°	475°
	A ₉	— — — — —	75	19	700°	450° _c
	33.4	Fragment.		18	690°	—
Hématites spéculaires.	35.5	Poudre	300	19	690°	—
	48.15	{ suivant l'axe	30	19	650° _c	—
		{ normalement à l'axe.	550	19	»	—

l'oxyde α la valeur commune du coefficient d'aimantation,

$$\text{à } 715^{\circ} \chi = 25 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{à } 760^{\circ} \chi = 21 \cdot 10^{-6}$$

et la forme de la courbe d'enregistrement montre qu'on tend vers $\chi = 20 \cdot 10^{-6}$.

A cette restriction près, tous les autres oxydes ont des constantes communes sur lesquels nous allons maintenant insister.

3° Le point de Curie θ_1 compris entre 690° et 700° est remarquablement constant. Il caractérise $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. Il est très voisin du nombre trouvé par HONDA : 696° et s'écarte un peu de celui de FORESTIER : 675° . La susceptibilité, au-dessus de cette température est absolument constante avec notre approximation. Sa valeur moyenne

$$\chi = 19 \cdot 10^{-6}$$

diffère du nombre

$$\chi = 19,7 \cdot 10^{-6}$$

de M^{lle} SERRES d'une quantité inférieure aux erreurs d'expériences. Il n'est pas douteux que c'est ce dernier nombre qu'il faut adopter.

Ainsi, contrairement à ce qui se passe dans la région ferro-magnétique, χ dans la région paramagnétique a une valeur *unique* indépendante de l'état aux basses températures et de la présence de traces d'impuretés. Il est fort curieux par exemple que A_8 qui, à 20° , donne $\chi_{20} = 10.000 \cdot 10^{-6}$ et qui, porté à 756° , n'est pas altéré, possède à 720° le même coefficient d'aimantation que A_3 , qui est 500 fois moins magnétique à la température ordinaire.

Il est également intéressant de constater que l'énorme anisotropie magnétique du cristal d'hématite disparaît réversiblement à 700° et que le milieu devient isotrope.

Il faut rapprocher la susceptibilité limite atteinte, quand on pulvérise le cristal, de la susceptibilité limite dont nous avons montré l'existence dans un mémoire antérieur [12]. Cette valeur $\chi_{20} = 20 \cdot 10^{-6}$ semble bien être une limite inférieure de la susceptibilité de Fe_2O_3 . On la trouve pour les oxydes artificiels très fins à la température ordinaire, pour les hématites très finement pulvérisées, pour le coefficient d'aimantation des hématites suivant l'axe, pour la valeur universelle de ce coefficient au-dessus du point de Curie θ_1 .

Nous touchons là une constante de l'atome de fer et M^{lle} SERRES a montré que ce nombre conduit précisément au moment, indépendant de la température, de l'atome de fer dans l'état γ .

Il est donc possible dans cette étude magnétique de Fe_2O_3 de trouver quelques points fixes; c'est autour d'eux qu'il faut grouper les autres propriétés si l'on veut apporter quelque lumière dans cet édifice si complexe.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES HÉMATITES SPÉCULAIRES.

GÉNÉRALITÉS SUR L'HÉMATITE SPÉCULAIRE.

L'oxyde ferrique existe sous forme de beaux cristaux naturels plus ou moins purs, à symétrie ternaire auxquels on donne le nom d'hématite spéculaire, à cause de la teinte rouge sang de leur poudre et de l'éclat métallique de leurs faces. Ces cristaux présentent un plan de clivage facile, normalement à l'axe; ils ont une tendance à se développer dans ce plan et à former des tablettes; plusieurs de nos échantillons présentent cet aspect caractéristique.

Ces hématites sont rarement de l'oxyde ferrique pur; l'analyse y révèle TiO_2 , FeO , MgO , CaO en quantité plus ou moins grande, mais il est souvent difficile de préciser sous quelle forme ces oxydes y sont présents. L'étude aux rayons X a toujours fourni le même diagramme pour toutes les variétés naturelles et ne nous renseigne pas à ce sujet. L'étude thermomagnétique révèle parfois Fe^3O^4 ($\theta = 580^\circ$) à côté de Fe^2O^3 α ($\theta = 695^\circ$), mais est-il sûr que l'oxyde ferreux est toujours présent sous cette forme Fe^2O^4 ? Rien ne permet de l'affirmer et c'est l'une des questions à laquelle ce travail se propose de répondre.

Les densités que la littérature attache aux hématites

varient entre 5,16 et 5,30, mais la densité calculée à partir de la maille par les rayons X est 5,25.

Divers auteurs ont étudié les propriétés magnétiques des hématites. Les uns, comme WESTMAN [13], KUNZ [14], TOWNSEND SMITH [15], ont travaillé sur des cristaux taillés, et ont mesuré les variations d'aimantation avec la direction dans le cristal; mais ils n'ont pas effectué d'analyses, et n'ont pas cherché comment cette aimantation variait avec la température. Les autres, comme SOSMAN et HOSTETTER (16), ont mesuré le coefficient d'aimantation à 20° d'hématites pulvérisées dont ils ont dosé le fer ferrique et le fer ferreux, mais non la titane. Ils n'ont pas étudié non plus les propriétés thermomagnétiques. Dans les deux cas, il est donc impossible de savoir si les susceptibilités élevées mesurées tiennent ou non à la présence de *magnétite*. C'est sur ce point que nous avons porté notre attention dans le présent mémoire, limitant notre étude à des hématites où l'analyse thermomagnétique n'indiquait aucune trace de magnétite. Nous avons donc choisi des échantillons à grande susceptibilité dont beaucoup nous ont été donnés par le muséum (1). Nous avons retenu parmi eux ceux qui ne présentaient pas de magnétite. Nous avons mesuré leur densité, leur coefficient d'aimantation, leur point de Curie et nous les avons fait analyser. Nous verrons que des conclusions précises s'imposent relativement à leur constitution. Avant d'exposer ces recherches, nous donnerons quelques détails sur les travaux cités plus haut.

(1) Nous remercions ici M. le professeur ORCEL, directeur du laboratoire de Minéralogie, qui nous a permis de choisir ces échantillons dans la collection si riche du Muséum.

I. — Anisotropie magnétique de l'hématite.

Ces cristaux sont, au point de vue magnétique fortement anisotropes et quand le champ $\vec{H}$ intérieur au cristal est orienté d'une façon quelconque par rapport aux axes, l'aimantation $\vec{J}$ n'est pas en général dirigée suivant ce champ. Il existe toutefois en principe trois orientations rectangulaires dites principales pour lesquelles le vecteur $\vec{J}$ coïncide avec $\vec{H}$. L'axe ternaire en est une et les deux autres sont normales à cet axe. Dans le cas de l'hématite, une simplification se produit car l'expérience montre que ce plan normal à l'axe est un plan d'isotropie magnétique : pour toute direction de ce plan $\vec{J}$ et $\vec{H}$ coïncident. Il suffit donc pour décrire les propriétés du cristal de savoir comment varient les deux aimantations principales :

$\vec{J}_1$ dans le plan perpendiculaire à l'axe.

$\vec{J}_2$ suivant l'axe.

A ce point de vue, les hématites les plus simples se comportent de la façon suivante d'après TOWNSEND SMITH [15]. Elles sont ferromagnétiques dans le plan normal à l'axe et paramagnétiques suivant l'axe, ce qui veut dire que :

$$\vec{J}_2 = k_2 \times \vec{H}$$

où k_2 est une constante et que, d'autre part, le cristal ne présente pas d'hystérèse dans cette direction. Nous avons reproduit les courbes principales de SMITH (fig. 13); celles désignées par F se rapportent au type d'hématite précédent; on voit que $\vec{J}_1$ croît d'abord très vite dans les

champs faibles pour varier linéairement dans les champs forts, les droites $J_{\perp}$ et $J_{\parallel}$ étant à peu près parallèles.

Calculons le coefficient d'aimantation moyen entre zéro et 700 Gauss d'après ces courbes :

$$k_{\perp} = \frac{1,95}{700} = 2,78 \cdot 10^{-3} \quad \chi_{\perp} = 535 \cdot 10^{-6}$$

$$k_{\parallel} = \frac{0,08}{700} = 1,14 \cdot 10^{-4} \quad \chi_{\parallel} = 22 \cdot 10^{-6}$$

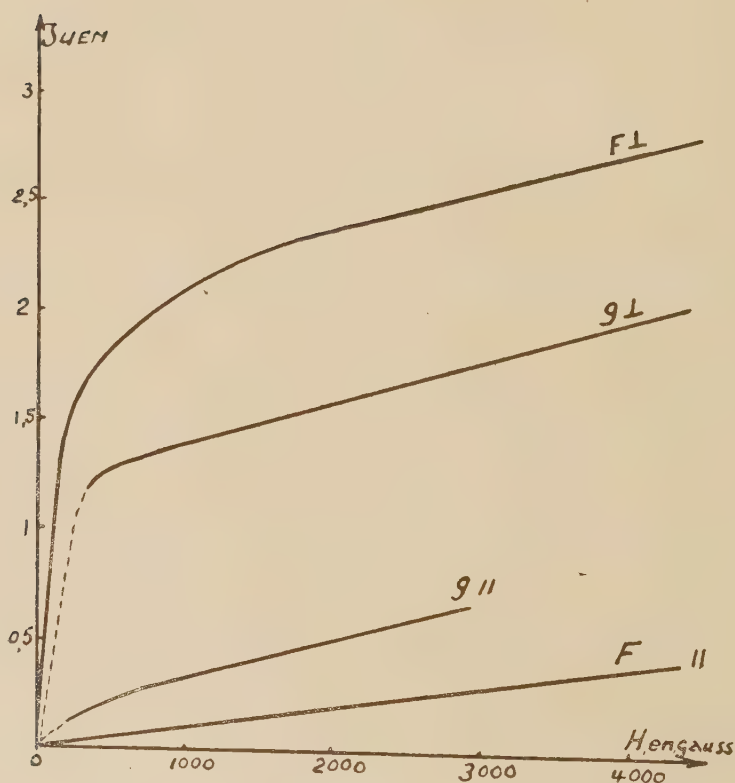


Fig. 13. — Macrocristaux d'hématite.
(D'après TOWNSEND SMITH.)

La susceptibilité suivant l'axe est donc très faible par

rapport à celle mesurée normalement à l'axe. Les nombres que nous donnerons plus loin ont toujours été obtenus dans un champ constant d'une expérience à l'autre et précisément de cet ordre de grandeur; ils sont tout à fait comparables aux précédents.

Ces cristaux paramagnétiques suivant l'axe forment un premier groupe d'hématites de propriétés simples, mais toutes les hématites ne s'y rangent pas.

Certaines sont ferromagnétiques suivant l'axe et présentent dans cette direction une hystérèse notable, mais dans ce deuxième groupe comme dans le premier $\vec{J}_1$ est toujours considérable par rapport à $\vec{J}_{11}$ pour une même valeur du champ. Les courbes 9 de SMITH (fig. 13) se rapportent à une hématite de ce genre. On voit que $\vec{J}_{11}$ n'est plus une fonction linéaire de H . Notons que les valeurs absolues de $J_1(H)$ et $J_{11}(H)$ sont très discordantes d'un auteur à l'autre. KUNZ [14] et WESTMAN [13] fournissent des nombres beaucoup plus grands que ceux de TOWNSEND SMITH [15]. Il nous est aussi arrivé de trouver des valeurs plus fortes que celles χ_1 et χ_{11} , indiquées plus haut, mais dans tous ces cas, nous avons mis en évidence la présence de magnétite.

On ne peut donc rien conclure en l'absence de tout renseignement sur la constitution des hématites utilisées.

II. — Rôle de la teneur en fer ferreux.

Analysons tout d'abord le rôle de l'impureté quasi permanente qui accompagne l'oxyde ferrique : l'oxyde ferreux. Très peu d'échantillons de Fe^2O^3 sont exempts de fer ferreux (FeO) lorsque la précision de l'analyse est

poussée au millième : tout oxyde artificiel porté à $1\ 100^{\circ}$ en contient; toutes les hématites en renferment des quantités déterminables, souvent variables d'un point à l'autre d'un même cristal. Doit-on admettre, comme PLÜCKER [17] que le magnétisme de ces oxydes lui est dû et qu'il lui est proportionnel? Avant d'exposer nos propres recherches il convient de rapporter en première ligne les résultats d'un travail étendu de deux savants américains.

Recherches de Sosman et Hostetter : [16]. — Ces auteurs ont cherché, sur un grand nombre d'échantillons de Fe_2O_3 artificiels ou naturels, si la susceptibilité était liée à la teneur en FeO . Cette teneur était déterminée avec beaucoup de précision par un titrage chimique (MnO_4K après dissolution de l'oxyde dans HCl) jusqu'à 0,4 %, par titrage électrométrique au-dessous (mesure du potentiel d'oxydo-réduction de la solution). Les auteurs précédents prétendent atteindre ainsi quelques 0,001 % de FeO , ce qui semble audacieux, étant donné qu'une solution a pu fournir avec MnO_4K 0,15 % FeO ; et électrométriquement 0,275 % FeO . Les oxydes artificiels étudiés étaient au nombre de 40. Ceux préparés à $1\ 100^{\circ}$ ou $1\ 200^{\circ}$ contenaient toujours un peu de fer ferreux sans doute en solution solide dans Fe_2O_3 . Au-dessus de 0,2 % de FeO , la susceptibilité était proportionnelle à la concentration de FeO . Au-dessous, il n'y avait pas de relation entre teneur et susceptibilité. Cette conclusion est encore plus marquée pour les oxydes naturels. Tous contiennent de l'oxyde ferreux en quantité appréciable. Mais au-dessous de 1 %, cette teneur en FeO n'explique pas la susceptibilité. En voici deux exemples :

1^o Une hématite de Madère, sublimation volcanique, à susceptibilité élevée de l'ordre de $1\ 500 \cdot 10^{-6}$, ne contenait cependant que 0,4 % de FeO ;

2^o Dans les hématites de l'île d'Elbe, la proportion de

FeO est souvent plus forte et sa distribution est très hétérogène. Un cristal étudié à ce point de vue, par fragments, a montré une structure zonale dont on peut tirer quelques conclusions relatives au mode de formation de l'hématite. Dans la figure 14, nous avons dessiné les lignes d'égale constitution. Voici les résultats le long de la transversale X Y :

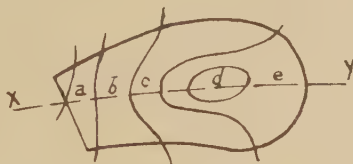


Fig. 14.

	$\frac{a}{\text{}}$	$\frac{b}{\text{}}$	$\frac{c}{\text{}}$	$\frac{d}{\text{}}$	$\frac{e}{\text{}}$
χ en valeur relative	17	12	897	1318	654
FeO %.	0,29	0,58	4,27	6,76	3,31
Rapport	59	21	209	195	197

L'hétérogénéité est considérable et la proportion de FeO diminue quand on s'éloigne de d . On remarque la proportionnalité de la susceptibilité à la teneur pour les points c , d , e , mais non pour les faibles concentrations : des points a et b .

En résumé, si un oxyde contient une quantité notable de FeO, sa susceptibilité est élevée, mais il peut fort bien n'en pas contenir et posséder pourtant une susceptibilité de 10^{-3} . La présence de FeO ne suffit donc pas à tout expliquer.

III. — Hypothèse sur la constitution des hématites.

Le mémoire précédent met en évidence un certain nombre de points essentiels :

1° Les hématites peuvent contenir des quantités éle-

vées de fer ferreux, distribuées très inégalement dans un même cristal.

2° La susceptibilité est d'autant plus grande que la concentration en fer ferreux est plus forte, mais cette concentration n'est pas le seul facteur qui intervienne, car on connaît des hématites à susceptibilité élevée qui en contiennent une quantité inappréciable. Nous aurions désiré étudier exclusivement des échantillons de ce dernier type, le plus simple de tous, mais les analyses nous ont montré que toutes nos hématites, bien que dépourvues de magnétite libre, contenaient abondamment du fer ferreux. Il y a donc lieu de nous arrêter un moment pour nous demander sous quelle forme l'oxyde ferreux peut exister dans l'hématite. Voici les hypothèses qui se présentent à l'esprit :

1° Il s'intègre dans un réseau cubique de magnétite ou de titanomagnétite, juxtaposé à celui de l'hématite.

2° Il est un élément constituant du réseau rhomboédrique de l'hématite ou de la titano-hématite.

3° Il forme avec le titane un réseau d'ilménite distinct de l'hématite mais finement mâclé avec lui;

4° Il est cristallisé à l'état libre et disséminé dans l'hématite elle-même.

L'étude optique en lumière polarisée réfléchie nous aurait donné des renseignements sur l'hétérogénéité. Elle sera faite plus tard. Nous nous sommes bornés ici à une étude magnétique qui nous fournit déjà de très intéressantes indications :

1° Supposons d'abord que cet oxyde ferreux soit à l'état de *magnétite* libre. Si nous prenons comme susceptibilité apparente de la magnétite en poudre diluée $k = 3/4 \pi = 0,24$, soit $\chi = 0,05$ par gramme, on voit que 0,003 de FeO , soit 0,01 de Fe^3O^4 par gramme de Fe^2O^3 suffit pour accroître le coefficient d'aimantation d'un oxyde de

$500 \cdot 10^{-6}$. Comme $\frac{1}{1.000}$ de FeO est à la limite de ce qu'une analyse précise peut fournir, on conçoit que l'on puisse soupçonner la susceptibilité changeante de Fe_2O_3 d'être attribuable à des traces de Fe_3O_4 . Mais il existe une méthode beaucoup plus sensible que l'analyse chimique susceptible de nous renseigner sur l'existence de la magnétite libre,

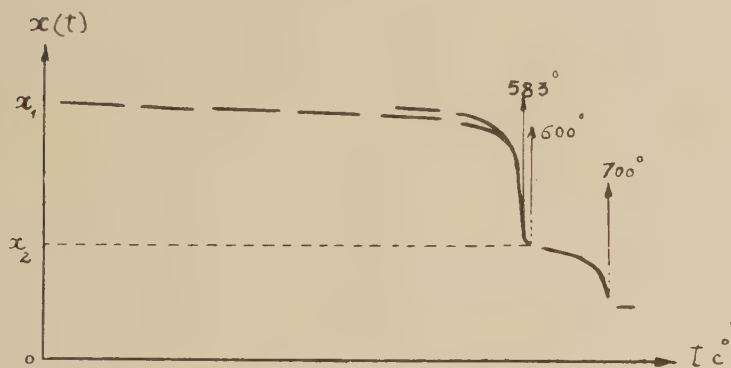


Fig. 15. — Hématite 34. Fragment enregistré à l'air.
(Type de courbe thermomagnétique d'une hématite contenant de la magnétite.)

c'est l'analyse thermomagnétique de l'oxyde : enregistrement de son moment magnétique en fonction de la température à champ constant; moment proportionnel à la susceptibilité k pour les substances de magnétisme faible. La présence de la magnétite libre est alors décelée par un premier point de Curie $\theta_2 = 580^\circ$ (fig. 15), tandis que l'oxyde ferrique manifeste sa présence par un second point $\theta_1 = 690^\circ$. Le rapport des ordonnées x_1/x_2 fournit une donnée qualitative certaine sur la contribution de la magnétite libre au moment total. Si, en particulier, la chute θ_2 n'existe pas, on peut affirmer que dans les propriétés magnétiques de la substance, la magnétite libre ne joue aucun rôle appréciable. Les hématites que nous utiliserons satisfont toujours à cette condition.

2° Supposons maintenant que l'oxyde FeO soit en solution solide dans Fe^2O^3 , ce qui veut dire que des ions Fe_{++} et O_{--} sont dans la proportion FeO distribués dans le réseau rhomboédrique de Fe^2O^3 ; les molécules n'ayant plus d'existence individuelle dans le cristal, il est vain de parler de Fe^3O^4 . En ce cas, le milieu est sinon homogène du moins de propriétés continuellement variables. Un seul point de Curie subsiste et il serait naturel que ce point se déplace avec la concentration en FeO .

Nous verrons qu'il n'en est rien; on retrouve dans les hématites non titanifères le point de Curie de Fe^2O^3 α non modifié, quelle que soit la concentration en FeO . Comme l'absence de titane écarte l'hypothèse de l'ilménite, on serait tenté d'admettre que FeO existe en cristaux disséminés dans l'hématite.

Nous discuterons plus loin ces divers points de vue à la lumière des faits que nous allons maintenant exposer. Après avoir décrit les hématites étudiées et discuté les analyses de dix d'entre elles, nous donnerons leur coefficient d'aimantation à 20° et nous classerons les courbes thermomagnétiques obtenues. Nous discuterons la formation de la magnétite et nous en tirerons des conclusions relatives à l'état de FeO .

IV. — Description des échantillons d'hématite.

Nous donnerons, dans ce paragraphe, les caractéristiques des échantillons utilisés : origine, aspect, texture, densité d , action sur la boussole, etc. Chacun est désigné par un numéro qui est celui de la collection de M. le professeur Raymond CHEVALLIER. Nous donnerons le numéro de référence du Muséum à côté du nôtre quand le cristal provient de cette dernière collection. Nous rappelons que

le choix a été fait parmi tous les échantillons de la galerie de minéralogie et que l'on a retenu ceux dont l'action sur la boussole était la plus intense.

32. Ile d'Elbe. — Groupe de très beaux cristaux dont certains atteignent plusieurs centimètres. Très magnétique. Polaire.

33. Ile d'Elbe. — Nombreux cristaux de quelques millimètres assez bien formés, croissant sur une masse compacte polycristalline. Individus à faces courbes, striées, souvent en lamelles imbriquées donnant l'aspect d'une fracture schisteuse. Magnétique. Non polaire.

34. Val d'Ajol (Vosges). — Hématite polycristalline, se brisant en fragments, à belles surfaces planes réfléchissantes de plusieurs millimètres de côté. Parfois, une certaine schistosité se manifeste parallèlement à ces surfaces et l'on peut détacher des lamelles de clivage. L'étude de l'anisotropie magnétique a montré que ces lamelles sont développées normalement à l'axe. Les cristaux sont orientés dans toutes les directions. Peu magnétique. Faiblement polaire. $d = 5,17$.

35. Vosges. — Hématite micacée polycristalline développée sur un granit. Fragments noirs très brillants, souvent feuilletés, et se réduisant en une multitude de lamelles semblables à du mica. Faces de cassures à reflets vitreux et à planéité très imparfaite. Peu magnétique. Non polaire. $d = 5,17$.

36. Thermignon (Savoie). — Hématite polycristalline. Peu magnétique. Faiblement polaire. Densité anormale. $d = 4,70$.

37. Raon-l'Étape. — Hématite extraite d'un granit. Non étudiée.

38. Moravie. — Hématite contenant une grande quantité de magnétite. Micacée.

39. *Ile d'Elbe* (Mus. 1597). — Bel individu cristallin à faces irisées. Très magnétique. Polaire.

40. Mus. 1616. — Sierra de Vassoura (Brésil). — Hématite tabulaire. Monocristal. Très magnétique. Polaire. $d = 5,12$.

41. Mus. 63109 (galerie). — *Ile d'Elbe*. — Individus cristallins de quelques millimètres; développés sur une masse polycristalline. Peu magnétique. Non polaire.

42. Mus. Gi 2632. — *Beni Saf* (Algérie). — Monocristal; optiquement homogène. Le pouvoir réflecteur a été mesuré par J. ORCEL [18]. $R_g = 0,32$. Très magnétique. Non polaire.

43. *Ile d'Elbe*. — Cristaux très magnétiques, mais très hétérogènes (magnétite).

44. Mus. 99.902 (galerie). — *Minas Geraes* (Brésil). — Hématite lamellaire. Brisée en un grand nombre de lames plates de 1 cm. de surface environ, très réfléchissantes sur les deux faces. Chacune est un monocristal. Très magnétique. Non polaire. $d = 5,27$.

45. Mus. 52.151 (galerie). — *Saint-Gothard*. — Monocristal dont nous ne possédons qu'un très petit fragment. Très magnétique. Polaire.

46. Mus. 122.265. — *Tsaratanana* (Madagascar). — Monocristal dont nous n'avons qu'un très petit fragment. Très magnétique. Polaire.

47. *Etna*. — Sublimation de fins cristaux sur une ponce. Non étudiée.

48. Mus. 112.419. — *Ambahy* (Madagascar). — Monocristal. Fragment d'un cristal tabulaire d'hématite de quelques millimètres d'épaisseur, développé dans un plan normal à l'axe. Faces terminales planes optiquement polies. Au voisinage le cristal a une structure feuilletée. Il est clivable. En profondeur, sa cassure est grenue et brillante. Il n'a pas été possible de détacher des lamelles.

Un fragment a fourni $d = 5,27$.

Un autre, légèrement poreux, $d = 5,16$.

80. Mus. 117.432. — *San Juliao* (Brésil). — Monocristal. Belle hématite tabulaire de grand pouvoir réflecteur à faces optiquement polies. Table développée normalement à l'axe. Très magnétique. Polaire. $d = 5,16$.

V. — Analyse chimique des hématites.

Nous avons choisi dix hématites parmi les plus caractéristiques et nous les avons données au laboratoire d'analyse de l'Institut de Chimie où elles ont été étudiées sous la direction de M. le professeur TRAVERS.

Voici d'abord quelques précisions au sujet des échantillons choisis. Comme les hématites sont en général hétérogènes, il importe d'effectuer l'analyse et les mesures magnétiques sur une même portion préalablement homogénéisée par broyage. C'est de cette façon que nous avons procédé pour six d'entre elles : 35, 36, 44, 40, 48, 80.

L'enregistrement et l'analyse ont été effectués sur deux portions distinctes d'une même poudre; la portion analysée n'a donc pas été chauffée. L'enregistrement à l'air n'a pas révélé de magnétite.

Pour les 4 hématites suivantes, nous avons procédé différemment. Comme nous ne possédons qu'une faible quantité de 42 et 46, la masse entière a été utilisée pour l'analyse après mesure magnétique et enregistrement à l'air montrant l'absence de magnétite. Pour 32 et 39, l'analyse a été effectuée sur divers fragments cristallins enregistrés à l'air et n'ayant pas présenté non plus de magnétite.

Ces quatre dernières analyses ont donc été faites sur des substances chauffées jusqu'à 750° , mais en fragments, non en poudre.

En résumé, il convient d'insister sur ce fait que l'analyse thermomagnétique n'a révélé dans les hématites analysées aucune trace de magnétite.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

Toutes ces hématites, sans exception, contiennent un pourcentage élevé de fer ferreux souvent supérieur à celui

Tableau des analyses.

TABLEAU 2.

NUMÉRO de l'hématite	42	46	32	35.4	36.5	39.1	44.3	80.3	40	48.7
<i>Solution.</i>										
Fe ² O ³	70,4	74,0	46,9	40,1	28,6	36,6	46,7	55,6	65,0	71,7
FeO.	26,5	21,6	44,8	48,9	34,1	47,4	44,5	37,9	23,9	17,9
CaO.	0	0	0	trace	trace	0	trace	3,6	trace	2,7
MgO.	trace	trace	4,2	6,5	3,0	4,2	5,0	trace	3,6	trace
TiO ²	0	0	0	0	0	0	1,9	1,7	4,5	4,5
Non dosé . . .	0,3	2,2	0,5	1,1	1,4	0,6	0,9	0,3	0,3	0,1
<i>Résidu.</i>	jaune	jaune	noir	brun	gris foncé	noir	jaune	gris	jaune	jaune
Fe ² O ³			2,6		22,1	10,7				
TiO ²	0	0	0	0	0	0	0	0	2,4	2,2
Non dosé . . .	2,8	2,2	1,0	3,4	10,8	0,5	1,0	0,9	0,3	0,9
Fe ² O ³ total .	70,4	74,0	46,9	40,1	50,7	47,3	46,7	55,6	65,0	71,7
TiO ² total . .	0	0	0	0	0	0	1,9	1,7	6,9	6,7
Fer total . . .	69,9	68,6	69,4	66,1	62,3	70,0	67,3	68,4	64,1	64,1

Détails des dosages du fer.

TABLEAU 3.

NUMÉRO	42	46	32	35.4	36.5	39.1	44.3	80.3	40	48.7
Fe ferrique. .	49,3	51,8	32,8	28,1	20,0	25,6	32,7	38,9	45,5	50,2
Fe ferreux. .	20,1	16,4	34,0	37,6	25,8	36,5	34,2	29,4	18,3	16,3
TOTAL. . .	69,4	68,2	66,8	65,7	45,8	62,1	66,9	68,3	63,8	66,5
Fer total dosé	69,9	68,6	67,6	66,1	46,5	62,5	67,3	68,4	64,1	64,1
Fer résidu. .			1,8		15,8	7,5				
			69,4		62,3	70,0				

d'une magnétite pure (31 % FeO). On a contrôlé dans tous les cas le nombre obtenu en dosant le fer ferrique par TiCl^3 , le fer ferreux au permanganate et le fer total sous forme ferrique par TiCl^3 .

Le tableau 3 montre les résultats. La concordance est bonne sauf pour 48 où la différence est un peu forte. La proportion de fer ferreux est donc certaine quoiqu'il ne se manifeste pas sous forme de magnétite.

Six hématites sont absolument dépourvues de titane. Quatre en contiennent, les deux dernières abondamment. Nous verrons plus loin que le même groupement se retrouve par la seule considération des courbes thermomagnétiques. Huit présentent des quantités notables de magnésie ou de chaux.

Il reste à signaler le caractère singulier des trois hématites 36, 39 et 32, qui, attaquées à chaud par HCl pendant quatre heures, laissent un résidu noir très riche en fer. Pour 36, ce résidu représente plus de 30 %. Nous n'avons pas précisé l'état du fer, mais il est certain qu'il n'est pas sous forme d'ilménite (TiO^2 , FeO), puisque ces hématites ne contiennent précisément pas de titane.

Si nous nous reportons aux hypothèses relatives à l'état du fer ferreux, nous voyons qu'il faut écarter l'idée de le faire entrer, même partiellement, dans une magnétite. D'autre part, étant donnée l'absence de titane dans les six premières hématites, il faut renoncer, pour celles-là du moins, à l'imaginer dans une ilménite ou à rapporter sa formation à la réduction de Fe_{+++} par Ti_{+++} supposé présent dans l'hématite sous la forme de Ti^2O^3 [2]. Bref, il faut ou que ce fer ferreux soit une partie constituante de réseau rhomboédrique de l'hématite, ou bien qu'il existe en microcristaux libres (cubiques) inclus dans l'hématite. Nous reviendrons sur cette question.

A ce point de vue, il est très curieux de comparer l'une

des hématites précédentes à l'hématite 38 dont la plus grande partie du fer ferreux est sous forme de Fe^3O^4 .

Constitution globale et susceptibilité sont consignées dans le tableau suivant :

	Fe^3O^3	Fe O	DIVERS	θ	$10^6 \chi$
35	40,1	48,9	11	695°	285
38	84,2	11,8	4	580°	13.600

Quoique 38 contienne beaucoup moins de fer ferreux, sa susceptibilité est énorme parce que ce FeO est engagé dans de la magnétite libre.

VI. — Coefficient d'aimantation à 20°.

Influence du recuit dans le vide et dans l'air.

Les mesures de ces coefficient sont été effectuées par M^{lle} Suzanne MATHIEU. Lorsque l'hématite fournissait de bonnes lamelles de clivage, on a cherché les coefficients principaux, sinon la mesure a été faite sur l'hématite pulvérisée.

1° *Coefficients principaux.* — Les résultats sont consignés dans le tableau 4. Le coefficient relatif au plan d'isotropie était déterminé avec quelque précision. Le nombre fourni comme limite supérieure du coefficient suivant l'axe est une simple indication grossière.

a) Nous avons tout d'abord vérifié l'isotropie dans le plan normal à l'axe.

Exemple : Fragment de 48 taillé en hexagone régulier. Épaisseur très constante. On choisit comme origine un diamètre de l'hexagone dont l'angle avec le champ est désigné par α . La déviation mesure χ en valeur relative.

α	Déviatiou	α	Déviatiou
0°	121,5	180°	122,5
30°	120,5	210°	121
60°	120	240°	120
90°	122	270°	121,5
120	120	300°	119
150°	121,5	330°	120,5
		360°	122

La constance de la déviation est très satisfaisante.

b) Nous avons ensuite constaté que le coefficient d'aimantation variait largement d'un point à l'autre, ce qui est assez naturel si l'on pense que le cristal est normalement hétérogène. Pour 48, par exemple, les lamelles de clivages détachées de la surface donnaient : $\chi_1 = 550 \cdot 10^{-6}$, alors qu'une lame taillée dans la profondeur fournissait $\chi_1 = 480 \cdot 10^{-6}$.

Les nombres que nous indiquons dans le tableau 4 sont donc des moyennes calculées sur 4 à 5 mesures.

c) Pour les lamelles naturelles, le plupart des nombres sont voisins de $\chi_1 = 600 \cdot 10^{-6}$. Les lamelles taillées ou détachées de masses polycristallines fournissent un nombre plus faible de l'ordre $\chi_1 = 450 \cdot 10^{-6}$.

Il est impossible de rattacher les différences à la constitution. En particulier, l'augmentation de fer ferreux n'amène pas nécessairement une croissance de χ . D'ailleurs, cette constitution est si variable, qu'il y a lieu de s'étonner de la constance de χ plutôt que de ses variations.

d) *Recuit à l'air.* — Les quatre nombres cités dans le tableau 5, montrent que l'altération de χ est insignifiante quand le cristal est porté quelques minutes jusqu'à 750°. Le fer ferreux ne s'oxyde pas dans le fragment compact.

e) *Recuit dans le vide.* — Pour empêcher l'oxydation

Coefficients d'aimantation principaux à 20° (H = 700 Gauss).

Anisotropie.

TABLEAU 4.

NUMÉRO de l'échantillon	$10^6 \chi_L$	$10^6 \chi_L$ Après chauffage à 750° à l'air.	$10^6 \chi_H$	θ	CONSTITUTION			OBSERVATIONS
					Fe ² O ³	FeO	TiO ²	
Lamelles naturelles	non chauffées.							
42	590	—	60	700°	70,4	26,5	0	Coefficients d'aimantation mesurés sur une lame isolée. Lamelles de clivage; moyenne. Moyenne.
44	640	—	40	660°-700°	46,7	44,5	1,9	
45	580	570	35	685°-695°	—	—	—	
46	590	590	60	696°	74,0	21,6	0	
48	550	560	—	700°	—	—	—	
80	550	560	40	660°-695°	55,6	37,9	1,7	
Lamelles taillées ou détachées								
34	450	—	40	700°	—	—	—	Lamelles détachées dans une masse polycristalline. Lame taillée en profondeur.
35	420	—	60	695°	40,4	48,9	0	
48	480	—	—	620°-700°	71,7	17,9	6,7	

possible, dans l'enregistrement d'une substance quelconque, on la place dans une ampoule scellée en pyrex vidée d'air. Dans ces conditions, il est arrivé souvent que le point de Curie de la magnétite apparaissait sur la courbe de retour amenant un accroissement de susceptibilité dans toutes les directions.

Exemple :

80-1-1 non chauffé :

$$\chi_{\perp} = 603 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\parallel} \leq 40 \cdot 10^{-6}.$$

80-1-1 après enregistrement dans le vide :

$$\chi_{\perp} = 900 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\parallel} = 250 \cdot 10^{-6}.$$

Nous étudierons tout au long cette formation de magnétite dans un paragraphe prochain, pour en tirer des conclusions sur l'état de FeO.

2° *Coefficient d'aimantation des poudres.* — Le tableau 5 donne les résultats des mesures pour un certain nombre d'échantillons. Les nombres indiqués sont des moyennes déterminées sur des poudres à gros grains (0,1 mm.). Nous n'avons pas pu trouver de relation entre ces nombres et la constitution.

Le chauffage à l'air amène très généralement une oxydation du fer ferreux, accompagnée d'une diminution de susceptibilité, mais cette oxydation est très faible par rapport à celle que l'on obtiendrait avec FeO pur. *Jamais* Fe³O⁴ ne se forme.

Exemple :

	10 ⁶ χ	Fe ³ O ³	FeO	
35.4	285	40,1	48,5	Non chauffé.
35.5	217	49,6	42,4	Recuit 1/2 heure à 800° à l'air, après pulvérisation.

Coefficients d'aimantation des poudres. Points de Curie.

TABEAU 5.

NUMÉRO de l'hématite		10 ⁶ χ non chauffée	10 ⁶ χ' chauffée à 750° à l'air	$\bar{\theta}$ moyen	
I.	38	13.600	—	580°	Hématite ayant toujours présenté le point de Fe^3O^4 par enregistrement dans le vide ou dans l'air.
	32	392	—	693°	Hématite ayant parfois présenté le point de Fe^3O^4 et donnant toujours celui de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$.
II.	33	—	—	688°	
	34	270	185	702°	
	39	400	—	688°	
	43	—	—	700°	
				Moy. 694°	
III.	35	285	305	695°	Hématite ne contenant Fe^3O^4 qu'à l'état de traces. Point de Curie de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$
	36	165	156	694°	
	41	—	—	691°	
	42	—	—	701°	
	46	—	—	696°	
				Moy. 695°	
IV.	40	245	165	$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 620^\circ \\ \theta_1 = 680^\circ \end{array} \right\}$	Hématite présentant un point de Curie intermédiaire entre ceux de Fe^3O^4 et de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$. Courbes irréversibles à chute progressive.
	44	450	—	$\theta_2 = 660^\circ$	Chute résiduelle jusqu'à 700°.
	45	—	—	$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 686^\circ \\ \theta_1 = 697^\circ \end{array} \right\}$	Le point θ_2 est principal, mais les deux sont nets.
	48	370	300	$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 620^\circ \\ \theta_1 = 700^\circ \end{array} \right\}$	Chute résiduelle jusqu'à 640°-670° (Intérieur). Lamelles de clivage (surface).
	80	430	410	$\left. \begin{array}{l} \theta_2 = 660^\circ \\ \theta_1 = 680^\circ \end{array} \right\}$	Points également nets.

On voit que la quantité de FeO oxydée est relativement faible. Dans le vide, il est exceptionnel que la magnétite n'apparaisse pas; un chauffage à l'air l'oxyde et ramène à peu près à la susceptibilité initiale.

Exemple :

48,7 $\chi = 385 \cdot 10^{-6}$.

Après enregistrement « vide » . . $\chi = 1\,500 \cdot 10^{-6}$.

Après enregistrement « air » . . $\chi = 433 \cdot 10^{-6}$.

On comprend que Fe^3O^4 ne puisse subsister à l'air puisqu'il s'oxyde au fur et à mesure de sa formation. La formation de cette magnétite sera étudiée plus loin en détail.

VII. — Les points de Curie des hématites.

Si nous faisons abstraction de l'apparition capricieuse de la magnétite par chauffage dans le vide, phénomène que nous étudierons plus loin, les hématites se classent en deux grands groupes :

A) Les hématites dépourvues de titane, qui présentent le point de Curie de Fe^2O^3 α ($\theta = 695^\circ$).

B) Les hématites titanifères ou titano-hématites dont le point de Curie, compris entre 600° et 695° , est d'autant plus bas que la concentration en titane est plus élevée. Le classement de nos hématites dans ces deux groupes est décrit en détail dans le tableau 5. Nous donnerons ici quelques explications complémentaires.

Groupe A. — Hématites non titanifères.

Dix se placent dans cette classe. Certaines, comme 42, n'ont jamais présenté le point de Curie de Fe^3O^4 , ni dans le vide, ni dans l'air, par chauffage de fragments ou de

poudre. D'autres, comme 32, le présentaient quelquefois. Mais dans tous les cas, le point θ_1 de l'hématite elle-même s'est montré absolument indépendant de la présence de la magnétite. Les nombres trouvés pour une substance ont toujours varié dans un intervalle d'une dizaine de degrés; fluctuation que nous considérons comme fortuite. Les moyennes du tableau 5 sont souvent prises sur cinq enregistrements et plus.

1° Comparons d'abord le θ_1 moyen à celui de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ « pur ». La moyenne des points de nos oxydes artificiels les plus purs : A_2 , A_3 , A_1 , A'_1 , A_{22} , A_{23} , A'_{24} , A'_{25} donne :

$$\theta_1 \text{ moyen} = 695^\circ.$$

Le tableau 5 fournit :

$$\theta_1 = 694^\circ \text{ pour (II)} \quad \theta_1 = 695^\circ \text{ pour (III)}$$

nombres identiques au précédent.

La présence d'une quantité considérable d'oxyde ferreux jusqu'à 50 % et souvent d'un peu de MgO jusqu'à 6 %, n'altère pas le point de Curie de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$. Pas plus que FeO n'entre dans le réseau cubique d'une magnétite, MgO n'entre dans le réseau cubique d'un ferrite de magnésium puisque la courbe thermomagnétique ne donne aucune indication de son point de Curie $\theta = 310^\circ$. D'ailleurs, par chauffage, ce point n'est *jamais* apparu.

2° Il serait possible que certaines moyennes comme $\theta_1 = 688^\circ$ pour 33 et 39 soient véritablement plus basse que le point de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$; mais nous n'en avons aucune certitude et il n'y a pas lieu de s'attarder à cette hypothèse puisqu'un « $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ pur » donne couramment 690° .

3° Qu'il y ait ou non de la magnétite, il s'agit toujours

d'un point de Curie vrai, c'est-à-dire d'une disparition brutale et non progressive du ferromagnétisme.

4° Au point de vue de la forme de la courbe thermomagnétique, nous n'avons jamais constaté le maximum

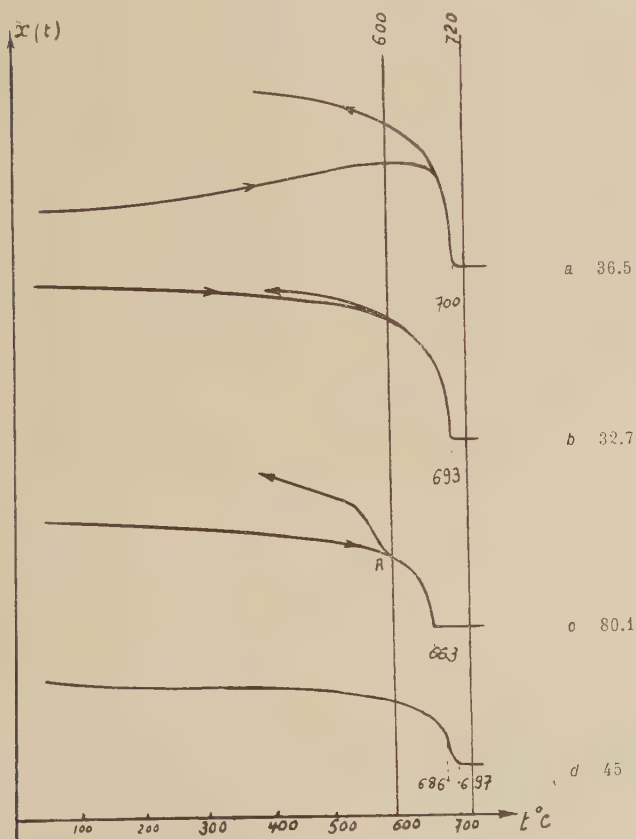


Fig. 16.

très accusé de A_3 vers 650° (fig. 6), forme courante pour les oxydes artificiels.

Les courbes de l'hématite 36 (fig. 16. a) s'en rapprochent le plus, mais sont exceptionnelles. La forme habituelle

est celle de l'hématite 32 (fig. 16. *b*), sans thermorémance.

Groupe B. — Titano-hématites.

Nous avons les analyses de quatre hématites appartenant à ce groupe et nous y joignons « 45 » qui présente nettement deux points de Curie. La disparition brutale du ferromagnétisme à une température définie, qui non seulement ne varie pas pour les divers fragments d'un cristal mais reste constante d'un cristal à l'autre, s'oppose aux fluctuations thermomagnétiques de ce groupe.

1° Tout d'abord, la disparition du ferromagnétisme souvent progressive se fait suivant une loi variable d'un élément du cristal à l'autre. Il arrive qu'il existe un point de Curie principal dans un fragment, point que l'on ne trouve pas dans un fragment voisin. Ceci s'interprète aisément si l'on admet que la concentration en titane n'est pas constante dans le cristal, sa variation continue dans un élément devant entraîner une chute progressive pour la courbe thermomagnétique.

2° Passons en revue les cas principaux dont nous avons dessiné les courbes thermomagnétiques en détail :

45. La figure 16 *d* met en évidence un cas où le point de Curie principal 686° est très voisin de celui de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$ sans que l'on puisse mettre en doute le fait qu'il en est distinct; une chute résiduelle jusqu'à 697° montre en effet la juxtaposition de ces deux points. Il n'est dès lors pas impossible, comme nous le disions plus haut, que beaucoup d'hématites ne fournissent pas le point exact de $\text{Fe}^2\text{O}^3 \alpha$, mais la précision de nos déterminations ne permet pas de l'affirmer en général. Les cristaux de 45 n'ont pas été analysés.

Les hématites 44 et 80 sont à rapprocher par leur teneur en titane (un peu moins que 2 % de TiO_2), aussi bien que par la région de disparition du ferromagnétisme.

44. Présente (fig. 17) un point de Curie principal vers

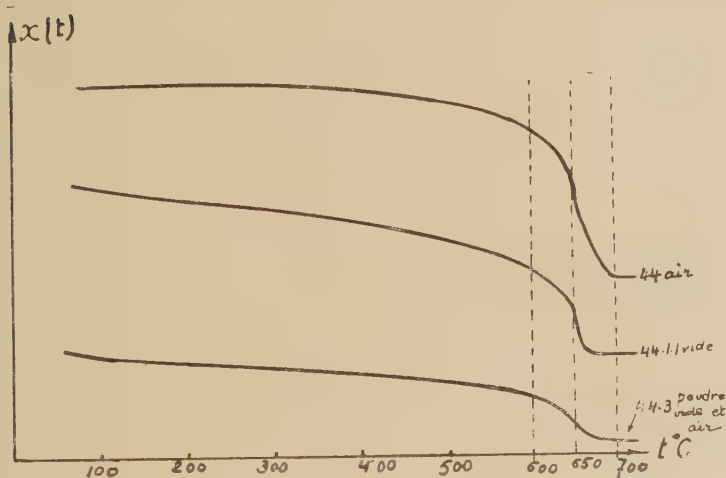


Fig. 17.

660° qui peut être ou non prolongé par une chute résiduelle. Par exemple pour (44.1.1) la disparition du ferromagnétisme est totale à 660°; pour 44 elle n'est que partielle et se termine au delà. Avec la poudre, la chute est plus pro-

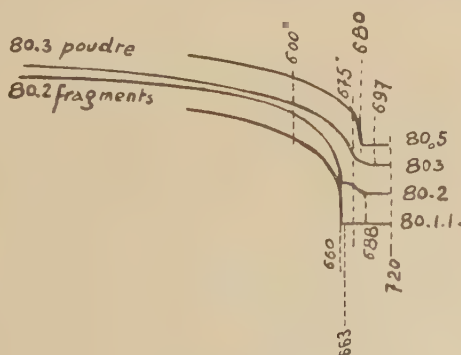


Fig. 18.

gressive (44.3), mais 660° est encore un point principal.

80. Présente (fig. 18) un point principal mobile d'un fragment à l'autre (660° , 675° , 680°) prolongé par une chute résiduelle plus ou moins importante.

Les hématites 40 et 48 perdent leur ferromagnétisme à température nettement plus basse, souvent progressivement et leur teneur en titane, considérable, approche de 7 %. Il est vrai qu'une partie peut exister sous forme d'ilménite et échapper à l'édifice cristallin de l'hématite, mais les propriétés thermomagnétiques semblent bien exiger qu'une fraction importante soit dans ce réseau.

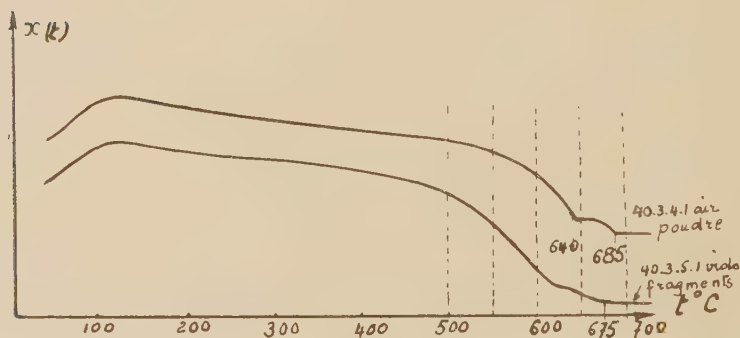


Fig. 19.

40. Ne présente pas de points de Curie bien nets. Ces points sont d'ailleurs différents à l'aller et au retour et les courbes thermomagnétiques sont irréversibles. Sur la figure 19, on a choisi deux exemples où des changements d'inclinaison très nets, signalent les passages par 620° et 640° . Chute résiduelle importante. Maximum accusé vers 150° .

48. Dans ce cas, nous avons tous les intermédiaires entre deux points extrêmes très éloignés (620° et 700°), avec chutes progressives et chutes résiduelles plus ou moins importantes. L'analyse a été effectuée sur 48.7.

Pour 3 courbes (fig. 20), on observe un maximum accusé vers 150°, comme pour « 40 ». Le point 700° correspondant à un Fe_2O_3 α parfait a été obtenu sur des lamelles de clivage, dont on n'a pas l'analyse.

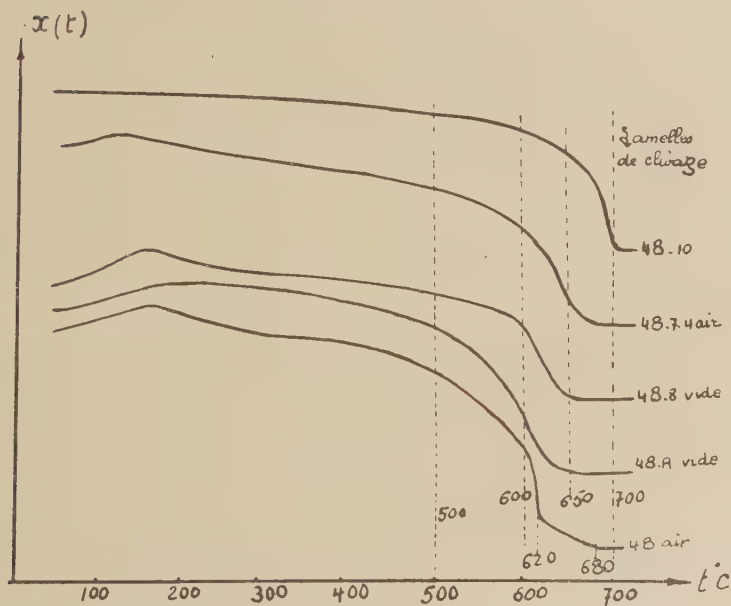


Fig. 20.

Ces exemples mettent hors de doute, la chute du point de Curie avec la teneur en titane, et par suite la présence certaine d'ion Ti_{++++} dans le réseau de l'hématite. Au contraire, la localisation de Fe_{++} reste incertaine. La présence de FeO en microcristaux libres s'accorderait avec la constance du point de Curie 695° en l'absence de titane. Mais 42, par exemple, qui contient 20 % de FeO est homogène en lame polie et ne montre pas ces microcristaux. D'autre part, l'oxydation facile de FeO s'accorde mal avec la stabilité de l'hématite, et sa résistance à l'oxydation même en poudre. Aucune raison absolument convaincante

ne permet de décider entre FeO libre submicroscopique et FeO dissout dans le réseau de l'hématite.

VIII. — Formation de la magnétite.

Il est constant qu'au cours de l'enregistrement d'un fragment ou d'une poudre dans le vide, le point de la magnétite apparaisse. Nous avons étudié ce phénomène en détail et nous avons mis en évidence les faits suivants :

1° *La magnétite prend naissance au cours de l'enregistrement.* — Il pourrait en effet arriver qu'un cristal contenant de la magnétite ne fournisse pas le point caractéristique de cette substance à l'air parce qu'elle s'oxyde et présente au contraire ce point dans le vide où l'oxydation ne saurait se produire. Diverses raisons s'opposent à cette interprétation :

a) Si Fe^3O^4 préexistait dans l'hématite, sa disparition dans l'air serait accompagnée d'une diminution de susceptibilité, alors que dans le vide les propriétés magnétiques resteraient invariables. En fait, un fragment cristallin dont la courbe thermomagnétique à l'air ne présente pas le point de la magnétite, conserve une susceptibilité invariable. Si ce point apparaît dans le vide, la susceptibilité croît toujours.

Exemple :

80-1-1 non chauffé :

$$\chi_{\perp} = 603.10^{-6}; \quad \chi_{\parallel} \leq 40.10^{-6}.$$

80 1-1 chauffé dans le vide à 750° :

$$\chi_{\perp} = 900.10^{-6}; \quad \chi_{\parallel} = 250.10^{-6}.$$

Pour une poudre, le chauffage à l'air amène bien une

décroissance de la susceptibilité mais on ne peut rien en conclure car FeO s'oxyde un peu. Dans le vide, tout se passe comme pour un fragment.

b) Il arrive d'ailleurs souvent que l'enregistrement dans le vide ne révèle pas trace de magnétite à l'aller et au contraire que cette magnétite apparaisse au retour. La figure 16 c en fournit un exemple vérifié maintes fois sur des fragments. Il faut donc admettre que Fe^3O^4 se forme dans l'ampoule.

2° Par quel mécanisme cette magnétite se forme-t-elle? Deux hypothèses sont possibles :

a) Étant donnée la présence du fer ferreux on peut supposer que pour une concentration élevée, les cristaux mixtes rhomboédriques Fe^2O^3 , FeO soient instables et se transforment par chauffage en magnétite.

b) On peut penser également qu'une trace de matière organique introduite au cours de broyage ou présente à la surface du fragment donne naissance à la faible quantité de magnétite formée. Il faut d'abord se rendre compte de la petitesse de la masse de carbone qui suffit à former la magnétite dont on constate la présence. $1/10^e$ de milligramme de carbone donne naissance à 7,7 mgr. de Fe^3O^4 en dégageant 187 mm^3 de CO^2 . Cette réaction se produisant dans *un gramme* de Fe^2O^3 , augmenterait son coefficient d'aimantation de $400 \cdot 10^{-6}$. Par suite, dans une ampoule contenant un décigramme de Fe^2O^3 (masse habituelle), $1/100^e$ de milligramme de carbone suffirait à produire la même variation dégageant 19 mm^3 de CO^2 . Les poussières de l'air sont capables d'introduire cette masse de carbone. Quant aux gaz formés dans l'ampoule, nous avons tenté de les recueillir sur le mercure dans une microburette pour y doser CO^2 . Nous n'y sommes pas parvenus. En tous cas, la réaction est certaine. Nous l'avons réalisée à partir

d'une hématite qui ne manifestait pas de magnétite dans le vide. A 60 mgr. de cette hématite, nous avons ajouté 0,4 mgr. de sciure de bois.

$$\chi \text{ initial} = 384.10^{-6}.$$

Après un enregistrement, le point de la magnétite devient prépondérant, l'ampoule ne s'est pas déformée et on a :

$$\chi = 5320.10^{-6}.$$

Cette poudre est chauffée à l'air, la magnétite s'oxyde et disparaît.

$$\chi \text{ final} = 392.10^{-6}.$$

On voit que pour une augmentation de χ de 400.10^{-6} . 0,03 mgr. de sciure aurait suffi, soit $\frac{1}{2.000}$ de la masse de Fe_2O_3 . Ce qui, en tenant compte de la sciure non consommée, de CO formé, etc. correspond bien comme ordre de grandeur à $\frac{1}{10.000}$ de carbone calculé plus haut. Cette explication est donc plausible. Plusieurs faits lui sont favorables :

1° Dans le chauffage d'un fragment ou d'une poudre d'hématite à l'air, il ne se forme *jamais* de magnétite.

2° La magnétite formée dans le vide semble strictement *superficielle*, un chauffage à l'air la fait disparaître, comme dans la réduction par le carbone.

3° Si un cristal ou une poudre d'hématite dépourvu de magnétite sont chauffés à « l'air » à 750° , ils ne donnent plus de magnétite dans le vide; les réducteurs organiques sont en effet brûlés.

4° Quand la magnétite apparaît dans le vide, l'ampoule

est souvent gonflée, ce qui indique la présence de gaz à l'intérieur.

Mais, d'autre part, les essais pour débarrasser un fragment des poussières superficielles supposées ont été vains. Un lavage prolongé du fragment à l'acide azotique concentré n'a pas empêché la formation de magnétite dans le vide.

La question reste donc pendante comme celle de la localisation de FeO .

CONCLUSION

Cet ensemble de recherches sur l'oxyde ferrique et les hématites nous a conduit aux résultats suivants :

1° L'oxyde ferrique rhomboédrique *pur* possède des propriétés thermomagnétiques bien définies. Sa courbe thermomagnétique régulière a un point de Curie très constant à 695° , elle présente un maximum souvent très accusé immédiatement avant ce point, son coefficient d'aimantation à 20° est très variable, mais il est en général compris entre 20 et $100 \cdot 10^{-6}$.

Nous avons trouvé ce caractère pour les oxydes provenant de la calcination d'un sel oxygéné, de celle d'un hydroxyde complètement purifié de sels adsorbés, et enfin de la destruction d'un oxyde cubique du type γ_1 .

2° Lorsque l'oxyde ferrique a été obtenu par calcination d'un hydroxyde ou d'un oxyde γ contenant des traces d'une impureté alcaline, ses propriétés sont bouleversées. Sa courbe thermomagnétique est alors la superposition de la courbe classique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ et d'une seconde courbe à point de Curie plus bas θ_2 de position variable, courbe souvent prépondérante par rapport à la première qui ne contribue plus qu'à fournir un magnétisme résiduel au delà de θ_2 . Son coefficient d'aimantation à 20° peut alors atteindre 1000 à $2000 \cdot 10^{-6}$.

*

3° Tous les oxydes ferriques α et γ même contenant des traces alcalines ainsi que les hématites ayant un pourcentage élevé de fer ferreux ont au delà de 700°, un coefficient d'aimantation indépendant de la température, *identique* pour tous ces oxydes. Sa valeur très exacte a été déterminée par M^{lle} SERRES :

$$\chi = 19,7 \cdot 10^{-6}.$$

Il est à noter que même un oxyde ferromagnétique avant et après la mesure, présente ce même coefficient χ .

4° Des hématites peuvent contenir jusqu'à 50 % de fer ferreux sans qu'apparaisse le point de Curie de la magnétite. De même la magnésie ou la chaux présentes jusqu'à 6 % ne se manifestent pas par les points des ferrites correspondants. Ces oxydes sont engagés, croyons-nous, dans le réseau même de l'hématite.

5° En l'absence de titane, toutes ces hématites présentent très exactement la courbe thermomagnétique de Fe_2O_3 α , et en particulier le point de Curie $\theta_1 = 695^\circ$. Nous n'avons pu constater aucune influence du pourcentage de FeO , MgO , CaO .

6° La présence de titane dans l'hématite abaisse au contraire nettement le point de Curie. Avec 7 % de TiO_2 , concentration maximum observée, il est descendu vers 620°.

7° Les susceptibilités mesurées à champ constant (700 Gauss environ), dans le plan normal à l'axe, pour les beaux cristaux, se sont montrées peu variables et comprises

entre 500 à 600.10⁻⁶. Nous n'avons pu mettre en évidence aucune influence de la constitution.

8° Le fer ferreux présent dans l'hématite est très difficilement oxydable à l'air, ce qui est favorable à l'hypothèse qu'il n'est pas libre, mais engagé dans le réseau rhomboédrique de l'hématite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. FORESTIER (Thèse), Paris. 1928.
 - [2] R. CHEVALLIER et J. PIERRE. *Ann. Ph.* (10), **18**, 383. 1932.
 - [3] G. FOËX, *Ann. Ph.* (9), **16**, 174. 1921.
 - [4] G. CHAUDRON. Le Fer. *Traité de chimie minérale de* P. PASCAL, **9**, 728. 1933.
 - [5] I. HOPKINSON, *Phil. Trans.*, **2**, 443. 1889.
 - [6] WILLS, *Phil. Mag.*, **50**, 137. 1900.
 - [7] SIMON, *Koll. Zt.*, **46**, 165. 1928.
 - [8] M^{lle} A. SERRES, *Ann. de Ph.* (10), **17**. 1932.
 - [9] A. GIRARD (Thèse), Lille. 1935.
 - [10] A. GIRARD et G. CHAUDRON, *C. R.* **196**, 406 et 921. 1933.
 - [11] K. HONDA et T. SONÉ, *Sc. Rep. Tohoku. Imp. Un.*, **3**, 223. 1914.
 - [12] R. CHEVALLIER et S. MATHIEU, *C. R.* **204**, 854. 1937.
 - [13] J. WESTMANN, Diss Upsala. 1897.
 - [14] J. KUNZ, *N. I. f. Min.*, **1**, 62. 1907.
 - [15] T. TOWNSEND SMITH, *Ph. Rev.* (2), **8**, 721. 1916.
 - [16] R. B. SOSMAN et I. C. HOSTETTER, *Trans. Am. Inst. of mining. eng.*, **58**, 409 et 434. 1918.
 - [17] PLÜCKER, *Pogg. Ann.*, **74**, 321. 1848.
 - [18] J. ORCEL, *Bull. Soc. fr. Min.*, **53**, 301. 1930.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.	V
INTRODUCTION.	VII

CHAPITRE I

COURBES THERMOMAGNÉTIQUES

Principe d'un enregistrement	1
L'appareil.	3
Détails techniques	4
Valeur absolue des susceptibilités	5
Étude particulière du pyrophosphate de manganèse	8

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DE L'OXYDE FERRIQUE RHOMBOÉDRIQUE

Généralités	13
I. — Calcination des sels oxygénés.	15
II. — Calcination des hydroxydes (résultats généraux)	20
Déshydratation des hydroxydes.	21
Calcination à température élevée.	25
III. — Évolution thermique des formes diverses de $\text{Fe}^2\text{O}^3_\gamma$	26
IV. — Domaine paramagnétique de Fe^2O^3	32

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES HÉMATITES SPÉCULAIRES

Généralités sur l'hématite spéculaire.	37
I. — Anisotropie magnétique de l'hématite	39
II. — Rôle de la teneur en fer ferreux.	41
III. — Hypothèses sur la constitution des hématites	44
IV. — Description des échantillons d'hématite.	46
V. — Analyse chimique des hématites	49
VI. — Coefficient d'aimantation à 20°.	52
VII. — Les points de Curie des hématites	57
VIII. — Formation de la magnétite.	64
CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE.	73

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'ÉLECTRON POSITIF

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 10 juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 11 juin 1937.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.

